ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1891.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XXIV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ÉTUDE SUR LA NEUTRALISATION DES ACIDES ET DES BASES PAR LA MÉTHODE DES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES;

PAR M. DANIEL BERTHELOT.

PREMIÈRE PARTIE.

EXPOSÉ DE LA MÉTHODE.

Dans un Travail antérieur, j'ai appliqué la méthode des conductibilités électriques à l'étude de la neutralisation des principaux acides organiques et aux problèmes de Mécanique chimique qui s'y rattachent [1]. J'ai opéré sur des acides variés : acides forts et acides faibles, acides monobasiques et acides polybasiques, acides à fonction simple et acides à fonction complexe; mais je n'ai employé, pour les neutraliser, que des bases fortes : potasse ou soude.

Je me propose aujourd'hui de généraliser les résultats que j'avais obtenus, en opérant non plus seulement avec la potasse, mais avec une base moins forte : l'ammoniaque, et une base encore plus faible, l'aniline. J'étudierai la neutralisation de chacune de ces bases successivement par l'acide chlorhydrique, acide fort; par l'acide acétique, acide faible, et par le phénol, corps dont la fonction alcoolique est analogue à la fonction acide, mais beaucoup

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIII, p. 5; 1891.

plus faible. J'examinerai enfin leur neutralisation au moyen de corps à fonction mixte, à la fois acides et phénols, et offrant l'isomérie caractéristique de la série aromatique, les acides oxybenzoïques.

La méthode employée consiste à ajouter à l'un des corps des quantités régulièrement croissantes de l'autre et à mesurer les conductibilités de ces mélanges en proportions variables. Les solutions étant faites au même titre, les liqueurs contiennent d'abord un excès d'acide; au moment où les proportions sont égales, elles sont chimiquement neutres; ensuite elles contiennent un excès d'alcali.

La marche du phénomène peut être traduite aux yeux par une représentation graphique obtenue en portant en abscisses les conductibilités, en ordonnées les proportions relatives de l'un des corps, la base par exemple.

J'ai reconnu que l'aspect des courbes diffère suivant que l'on opère avec des acides forts ou des bases fortes, ou, au contraire, avec des acides faibles ou des bases faibles.

On sait, en effet, qu'il existe, entre la conductibilité électrique et la force chimique des acides et des bases un certain parallélisme, qui permet de séparer les électrolytes en deux groupes.

Le premier groupe comprend les acides forts et les bases fortes, ainsi que tous les sels neutres. Ces corps sont bons conducteurs, même en solutions concentrées, et leur conductibilité moléculaire varie peu avec la dilution.

Le second groupe comprend les acides faibles (presque tous les acides organiques) et les bases faibles. Ces corps conduisent fort mal en solutions concentrées; mais leur conductibilité moléculaire varie très rapidement avec la dilution, et, en solutions très diluées, ils finissent par conduire presque aussi bien que les électrolytes du premier groupe.

Considérons maintenant un mélange de deux électrolytes de même concentration moléculaire. Si ces deux électro-

lytes appartiennent au premier groupe, la conductibilité x du mélange se calcule par une simple règle de proportionnalité. Soit une première solution de v_1 litres contenant en tout n_1 molécules d'un corps A; soit c_1 sa conductibilité spécifique, μ_1 sa conductibilité moléculaire, c'est-à-dire le quotient de sa conductibilité spécifique par le nombre de molécules contenues dans 1^{lit} de liqueur; soient v_2, n_2, c_2, μ_2 les quantités correspondantes relatives à un second corps B

$$(1) \qquad x = \frac{v_1 c_1 + v_2 c_2}{v_1 + v_2} = \frac{n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2}{v_1 + v_2}.$$

Il résulte immédiatement de là que, si l'on a recours à la représentation graphique proposée plus haut, le phénomène est représenté par une ligne droite.

Au contraire, si l'on mélange soit un électrolyte du premier groupe avec un électrolyte du second groupe, soit deux électrolytes du second groupe, la conductibilité ne peut plus se calculer aussi simplement. Pour faire le calcul on s'appuie sur les considérations suivantes, dues à MM. Bouty et Arrhenius et que j'ai développées ailleurs [1].

L'expérience prouve que la conductibilité moléculaire ne croît pas indéfiniment avec la dilution, mais tend vers une limite que je désignerai par μ_∞. Le rapport entre la conductibilité actuelle μ d'une liqueur à titre donné et cette limite μ_∞ représente le nombre de molécules électrolytiques (ou d'ions dissociés) par unité de volume. Ceci étant posé, pour appliquer la formule (1), il faut ramener les solutions A et B à renfermer le même nombre de molécules électrolytiques par litre. On y parvient en supposant que l'on enlève une partie de l'eau dans laquelle

---

[1] J'ai exposé le détail de ces considérations et des calculs auxquels elles conduisent dans mon Mémoire *Sur les conductibilités électriques des acides organiques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIII, p. 13).

est dissous le corps B pour l'ajouter à celle dans laquelle est dissous le corps A; par suite de cette opération, le corps A se trouve plus dilué : il occupe un volume $v'_1 > v_1$; sa conductibilité moléculaire a augmenté : elle est devenue $\mu'_1 > \mu_1$. Le corps B se trouve plus concentré : il occupe un volume $v'_2 < v_2$; sa conductibilité moléculaire a diminué : elle est devenue $\mu'_2 < \mu_2$, et la conductibilité du mélange est

$$(2) \qquad x' = \frac{n_1 \mu'_1 + n_2 \mu'_2}{v'_1 + v'_2},$$

la somme $v'_1 + v'_2$ étant égale à $v_1 + v_2$.

On remarquera d'ailleurs qu'il n'y a pas là en réalité deux formules distinctes. La formule (2) est la formule générale. La formule (1) n'en est qu'un cas particulier, applicable aux corps dont la conductibilité varie peu avec la dilution, et remarquable par sa grande simplicité et son importance pratique.

Si l'on figure graphiquement les résultats obtenus avec la formule (2), le phénomène n'est plus représenté par une droite, mais par une courbe. On trouvera plus loin de nombreux exemples de telles courbes, qui caractérisent par conséquent la force relative des acides et des bases.

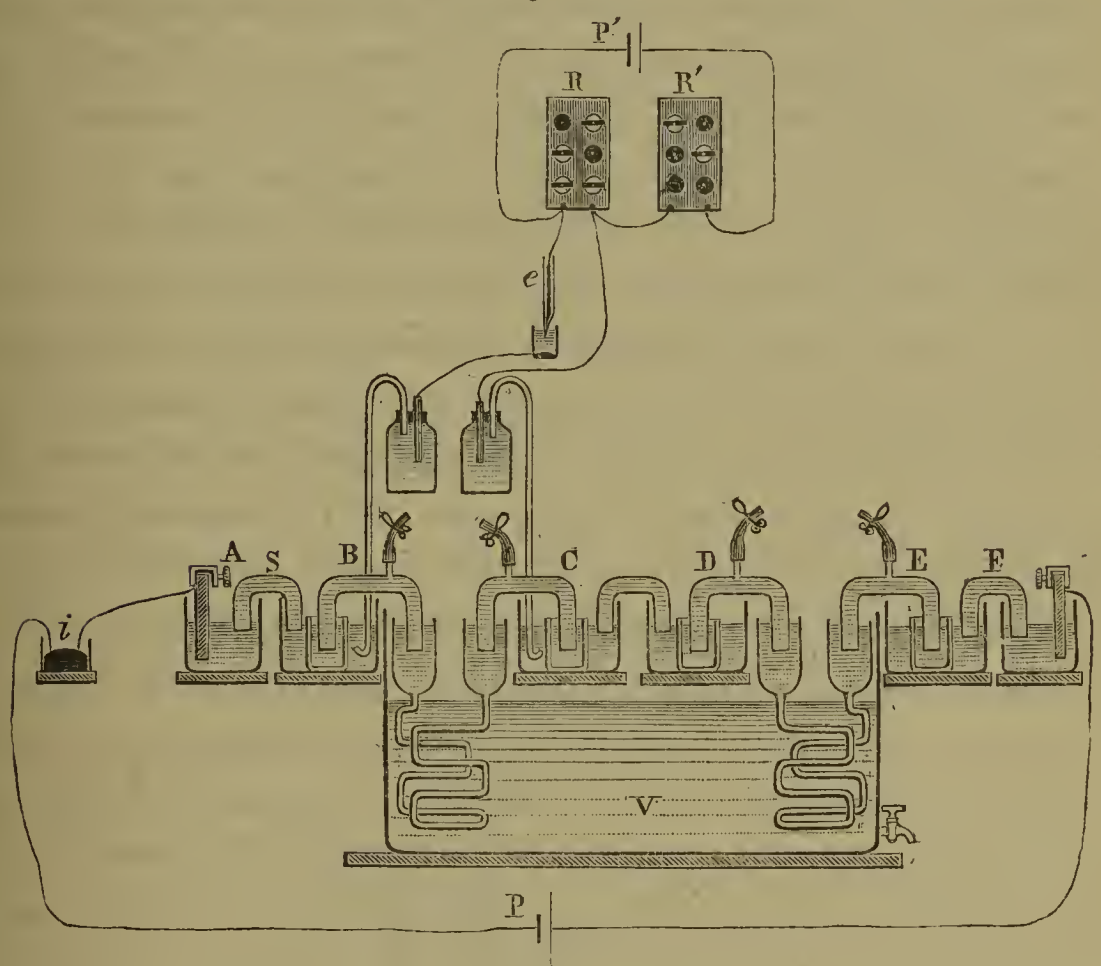
Dans tous les cas, on peut calculer la valeur théorique de la conductibilité d'un mélange, dans l'hypothèse où il n'y aurait pas action chimique. On mesure la conductibilité réelle. Toute différence entre ces deux nombres est l'indice d'une réaction.

Les mesures ont été exécutées par la méthode électrométrique, proposée par M. Lippmann et fondée sur l'emploi combiné des électrodes impolarisables et de l'électromètre capillaire. Cette méthode, très sensible et très sûre, est la seule qui supprime complètement la polarisation; c'est la meilleure que l'on ait pour mesurer les résistances liquides. Les dispositifs employés sont ceux qu'a imaginés

M. Bouty. Ils permettent des mesures régulières et rapides : aussi les décrirai-je en quelques mots.

Sur le circuit d'une pile P (*fig.* 1) à courant constant (circuit primaire), on intercale la résistance BC inconnue,

Fig. 1.



ainsi qu'une résistance connue DE à laquelle on compare la précédente.

Soient e la différence de potentiel aux points B et C, r la résistance interposée, i l'intensité du courant,

$$e = ir.$$

De même, entre D et E,

$$e' = ir',$$

d'où

$$\frac{r}{r'} = \frac{e}{e'}.$$

Il suffit de comparer les différences de potentiel e et e'.

Cette mesure se fait pour chacune d'elles en lui opposant une différence de potentiel connue, que l'on fait varier jusqu'à ce qu'elle lui soit égale, l'égalité se reconnaissant à l'électromètre.

Pour avoir une différence de potentiel variable à volonté et connue à chaque instant, M. Bouty a imaginé de faire passer le courant d'une pile P′ (circuit secondaire) à travers deux boîtes de résistance R et R′ de 10 000 ohms chacune. Aux extrémités de R s'attachent les fils de la dérivation opposée à la dérivation BC des flacons électrodes. Un électromètre *e* est placé sur le trajet. Supposons toutes les clefs de la boîte R fermées, toutes celles de la boîte R′ ouvertes. La résistance comprise entre les deux points de dérivation est nulle et, par suite, la différence de potentiel opposée à celle des points B et C est nulle aussi. Enlevons une clef, soit la clef 500, de la boîte R, et portons-la dans le trou correspondant de la boîte R′; la résistance du circuit P′ ne sera pas changée : elle sera toujours égale à 10 000 ohms; mais nous aurons introduit, entre les points de dérivation, une différence de potentiel $\frac{500}{10000}$ ou $\frac{1}{20}$ de la force électromotrice de la pile. En déplaçant ainsi les clefs, on ramène l'électromètre au zéro. La différence de potentiel introduite représente un nombre de $\frac{1}{10000}$ de Daniell qu'on lit directement sur la boîte. Tel est le principe de la mesure.

Les deux piles P et P′ sont des éléments Daniell de grand modèle. Dans mes expériences, j'employais un élément pour chaque circuit; il est clair qu'on peut, à volonté, en augmenter le nombre. Je me suis servi d'un électromètre grand modèle, sensible à $\frac{1}{20000}$ de volt; la hauteur de la colonne de mercure était de 80^{cm}.

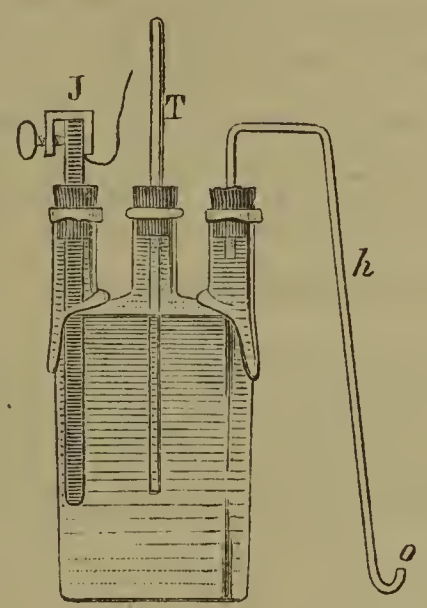
Le courant de la pile P est introduit par une lame de zinc amalgamé dans un bocal A rempli de sulfate de zinc et communiquant, par un siphon gros et court, avec un autre bocal B rempli de sulfate de zinc. Les divers bocaux

C, D, E, F sont remplis du même liquide à la même concentration. Dans les bocaux B et C plongent deux vases poreux, remplis de la dissolution dont on veut mesurer la résistance. Ces vases poreux communiquent par des siphons gros et courts qu'on remplit par aspiration, avec un tube de diamètre étroit et contourné un grand nombre de fois sur lui-même, de manière à avoir une grande longueur. Ce tube contourné est plongé dans un vase V rempli d'eau. Entre les points D et E est interposé un second tube recourbé contenant la résistance liquide qui sert de comparaison : c'était, dans mes expériences, une dissolution de chlorure de potassium à $\frac{1}{100}$ d'équivalent par litre.

Toutes les parties du circuit sont isolées au moyen de gâteaux de paraffine. Un interrupteur i est placé sur le circuit primaire.

Les différences de potentiel sont prises aux points B et C au moyen de flacons électrodes de M. Bouty. Ces

Fig. 2.



flacons remplis de sulfate de zinc ont trois tubulures. Par l'une passe un cylindre de zinc amalgamé J; par la seconde un tube à dégagement h_0 rempli du même liquide, que l'on plonge dans l'un des bocaux et qui détermine le point du circuit principal où se fait la prise de potentiel ;

par la troisième, un piston plongeur en verre T qui facilite le remplissage exact.

Avant de procéder aux expériences, on s'assure qu'il n'existe aucune différence de potentiel accidentelle entre les flacons électrodes. Pour cela, on place ceux-ci côte à côte, de manière à prendre le potentiel en un même point du circuit, et on leur oppose une force électromotrice nulle : l'électromètre doit rester au zéro. Si la différence de potentiel est très petite, on peut se borner à la compenser et à retrancher le nombre obtenu de celui qu'on observera dans l'expérience ; si non on la fait disparaître en nettoyant les zincs ou en changeant le liquide des flacons.

D'une manière générale, pour que les expériences marchent régulièrement, il est nécessaire d'établir soigneusement les contacts des parties métalliques et d'assurer l'isolement parfait de toutes les parties du circuit, vases et fils.

Pour faire une mesure, on établit le courant, on porte les flacons électrodes en B et C, et on mesure e ; on interrompt le courant : on porte les flacons en D et E et l'on mesure e'; puis on les ramène en B et C et l'on obtient une valeur e_1 qui ne doit pas différer sensiblement de e. Le rapport $\frac{e}{e'}$ donne la valeur de la résistance $\frac{r}{r'}$, ou inversement $\frac{e'}{e}$ donne la conductibilité $\frac{r'}{r}$.

Une nouvelle mesure, répétée en remplissant les deux siphons et le vase poreux du même liquide, donne la constante $\frac{r_1}{r'_1}$ du premier tube contourné par rapport au second. Toutes les résistances $\frac{r}{r'}$ doivent être divisées par cette constante, dont il est facile de connaître la valeur à moins de $\frac{1}{1000}$.

On peut se demander si le sulfate de zinc ne pénètre pas à travers les vases poreux dans les liquides étudiés. Pour se rendre compte de la perturbation qui peut en ré-

sulter, on remarque que la résistance qu'on mesure se compose : 1° de la résistance de la portion liquide comprise entre l'orifice *o* du flacon et le siphon ; 2° de la résistance du siphon ; 3° de celle du tube contourné. Les deux premières sont presque négligeables en présence de la troisième. Or, le siphon une fois rempli, tout le système liquide est immobile ; il en résulte que le sulfate de zinc qui pénètre à travers le vase poreux ne peut arriver au tube contourné qu'en remontant à travers le siphon, c'est-à-dire par une action de diffusion extrêmement lente. En fait, il est facile de s'assurer que, au bout de plus de dix heures, la résistance à mesurer n'est pas altérée d'une manière sensible. Aussi peut-on garder pendant toute une série d'expériences la même dissolution étalon du chlorure de potassium dans le tube DE.

Avant chaque expérience, on lave les vases poreux, les siphons et le tube contourné avec le liquide sur lequel on opère. Je me sers, à cet effet, d'une poire en caoutchouc à laquelle est adapté un bouchon de caoutchouc qui s'ajuste exactement sur l'entonnoir du tube contourné et permet d'y produire à volonté une pression ou une aspiration.

Les solutions dont je me suis servi ont été faites par pesées ou titrées au moyen du tournesol, à l'aide d'eau de baryte diluée et d'acide sulfurique. J'ai fait des solutions mères à $\frac{1}{2}$ équivalent par litre, toutes les fois que la solubilité des corps l'a permis. Les solutions les plus diluées ont été faites au moyen des précédentes, à l'aide de pipettes ou de vases gradués. Les pressions ou aspirations, dans les pipettes, étaient produites avec une poire en caoutchouc. Les solutions diluées ont toujours été employées le jour même où elles étaient faites. Les nombres donnés sont la moyenne de deux séries au moins d'expériences concordantes à $\frac{1}{200}$, et exécutées à plusieurs jours de distance.

L'unité de conductibilité choisie est la conductibilité d'une solution de chlorure de potassium à $\frac{1}{100}$ d'équivalent

par litre; la température de toutes les expériences est de 14°.

Les solutions acides ou alcalines, dont j'ai examiné les mélanges en proportions variables, étaient à $\frac{1}{100}$ d'équivalent par litre ; le sel chimiquement neutre, qui résultait de leur mélange en quantités égales, était donc à $\frac{1}{200}$ d'équivalent par litre.

DEUXIÈME PARTIE.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

CHAPITRE I.

SELS DE POTASSE.

J'exposerai d'abord la neutralisation d'une base forte, la potasse, par un acide fort, l'acide chlorhydrique; puis par un acide organique plus faible, l'acide acétique, et enfin par le phénol, qui joue le rôle d'alcool et d'acide faible.

Puis j'examinerai l'action d'une base plus faible, l'ammoniaque, sur ces trois mêmes acides.

Et je terminerai par l'action d'une base très faible, l'aniline, toujours sur ces mêmes acides.

Je donnerai successivement, dans chacune de ces monographies : les conductibilités de la base libre; les conductibilités de l'acide libre ; les conductibilités du sel neutre résultant de leur neutralisation ; et enfin les conductibilités des mélanges en diverses proportions de l'acide et de la base.

Je représente par v le volume de liqueur exprimé en litres, dans lequel est dissoute une molécule du corps, par c la conductibilité spécifique correspondante, par μ la conductibilité moléculaire qui est égale à cv.

Je rappelle que l'unité de conductibilité adoptée est

celle du chlorure de potassium à $\frac{1}{100}$ équivalent par litre et à la température de 14°.

I. — *Neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse.*

La potasse est le type des bases fortes, l'acide chlorhydrique le type des acides forts. Leurs conductibilités ont déjà été mesurées par divers observateurs. Comme terme de comparaison précis avec mes propres expériences, j'ai cru utile de reprendre ces mesures. Voici mes nombres :

Potasse.

v.	*c.*	μ.
10	17,210	172,1
20	8,740	174,8
50	3,560	178,0
100	1,800	180,0
150	1,205	180,7
200	0,905	181,0
500	0,366	183,0
1000	0,184	184,0

Acide chlorhydrique.

v.	*c.*	μ.
20	14,710	294,2
50	6,002	300,1
100	3,038	303,8
200	1,540	308,0
500	0,626	313,0
1000	0,317	317,0

La potasse et l'acide chlorhydrique conduisent bien l'électricité, même en solutions concentrées, et leur conductibilité moléculaire augmente peu avec la dilution.

La neutralisation de la potasse par l'acide chlorhydrique donne naissance au chlorure de potassium, dont voici les conductibilités :

Chlorure de potassium.

v.	c.	μ.
10.....	9,252	92,5
20.....	4,735	94,7
50.....	1,964	98,2
100.....	1,000	100,0
200.....	0,511	102,2
500.....	0,211	105,5
1000.....	0,107	107,0

Voici maintenant les conductibilités des mélanges de potasse et d'acide chlorhydrique :

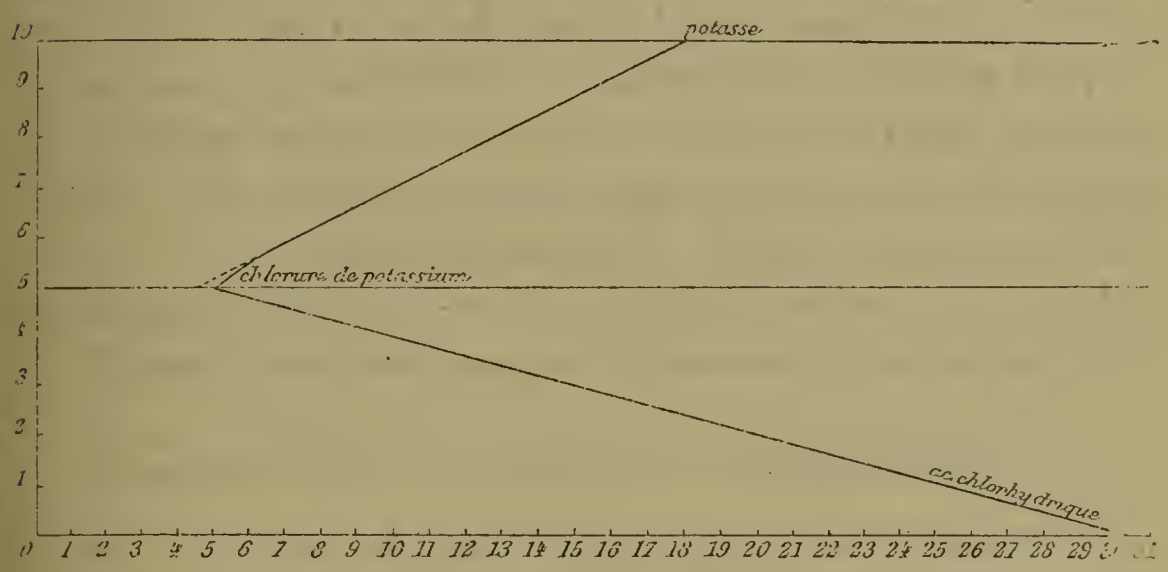
Acide chlorhydrique. $\frac{1}{100}$ d'équiv.	Potasse. $\frac{1}{100}$ d'équiv.	Observé.	Calculé.
0,0	1,0	1,800	»
0,2	0,8	1,266	1,264
0,3	0,7	0,993	0,997
0,4	0,6	0,728	0,728
0,5	0,5	0,511	sel neutre.
0,6	0,4	1,015	1,016
0,7	0,3	1,516	1,522
0,8	0,2	2,025	2,027
0,9	0,1	2,530	2,532
1,0	0,0	3,038	»

Les liqueurs acides peuvent être regardées comme des mélanges d'acide et de sel neutre, c'est-à-dire de deux électrolytes du premier groupe; les liqueurs alcalines comme des mélanges de sel neutre et de potasse, c'est-à-dire encore de deux électrolytes du premier groupe. La courbe de neutralisation doit se composer théoriquement de deux lignes droites : la première, de $y = 0$ à $y = 0,5$, relative aux mélanges acides et déterminée par les conductibilités de l'acide chlorhydrique à $\frac{1}{100}$ d'équivalent et du chlorure de potassium à $\frac{1}{200}$ d'équivalent; la seconde de $y = 0,5$ à $y = 1$, relative aux mélanges alcalins et dé-

terminée par les conductibilités du chlorure de potassium à $\frac{1}{200}$ d'équivalent et de la potasse à $\frac{1}{100}$ d'équivalent.

La courbe de neutralisation donnée par l'expérience (*fig.* 3) offre en effet cet aspect général. Les conductibi-

Fig. 3.



lités des mélanges acides viennent se placer exactement sur la droite qui passe par les points correspondant à l'acide et au sel neutre; ainsi qu'il résulte des chiffres donnés plus haut, il y a concordance entre les nombres observés et les nombres calculés. Les conductibilités des mélanges alcalins se placent toutes également sur une droite qui passe par le point correspondant à la potasse; mais cette droite prolongée ne couperait pas la droite $y = 0,5$ au point correspondant au chlorure de potassium ($x = 0,511$), mais bien un peu plus près de Oy, en un point dont l'abscisse est $x = 0,460$. C'est au moyen de ce nombre et de celui qui représente la conductibilité de la potasse (1,800) qu'ont été calculés, dans le Tableau donné plus haut, les nombres relatifs aux mélanges alcalins. La droite qui répond aux mélanges acides s'infléchit donc légèrement au voisinage de $y = 0,5$ pour rejoindre le point correspondant au chlorure de potassium.

En d'autres termes, si au sel neutre on ajoute un léger

excès de potasse, la conductibilité observée est un peu inférieure à la conductibilité calculée; mais un plus grand excès de potasse n'exerce plus d'action nouvelle.

J'ai déjà signalé antérieurement le fait pour tous les sels neutres des acides organiques que j'ai étudiés.

Cette irrégularité, dont la cause n'est pas complètement éclaircie, est, dans tous les cas, faible et ne change pas l'aspect général de la courbe de neutralisation; seulement les deux portions de droite dont se compose celle-ci, au lieu de se couper directement sous un angle aigu, se raccordent par une portion légèrement courbe.

L'aspect général de la *fig.* 3 est caractéristique de la *neutralisation d'un acide fort par une base forte.*

II. — *Neutralisation de la potasse par l'acide acétique.*

J'ai donné, dans un travail précédent, les nombres relatifs à la neutralisation de la potasse par l'acide acétique (¹) : je les reproduis ci-dessous; la température est de 17°.

Acide acétique.

v.	c.	μ.
100	0,1161	11,61
200	0,0808	16,16
500	0,0504	25,20
1000	0,0350	35,00

L'acide acétique est un acide faible; sa conductibilité moléculaire est faible et augmente très vite quand on le dilue.

Acétate de potasse.

v.	c.	μ.
100	0,754	75,4
200	0,386	77,2
300	0,260	78,0
500	0,160	80,5
2000	0,0418	83,6

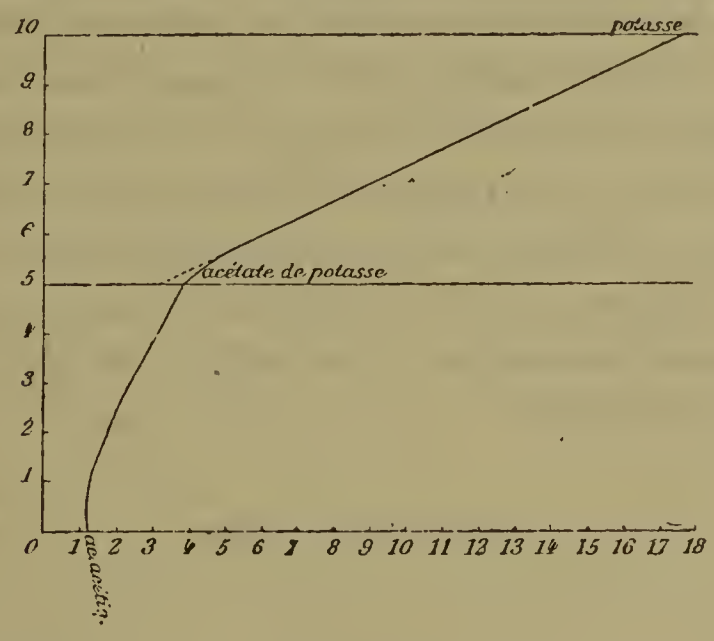
(¹) *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XXIII; 1891.

Acide acétique $\frac{1}{100}$ d'équiv.	Potasse $\frac{1}{100}$ d'équiv.	Observé.	Calculé.
0,000	1,000	1,780	»
0,250	0,750	1,048	1,051
0,333	0,667	0,809	0,850
0,500	0,500	0,386	»
0,667	0,333	0,263	0,265
0,750	0,250	0,206	0,207
1,000	0,000	0,116	»

De même que dans la neutralisation de l'acide chlorhydrique, les conductibilités observées se confondent avec les conductibilités calculées pour les liqueurs acides; pour les liqueurs alcalines, on observe également un écart lors de l'addition du premier excès de potasse au sel neutre; mais la seconde addition de potasse n'a plus d'effet propre.

La courbe de neutralisation se compose (*fig.* 4) de

Fig. 4.



deux parties : la première au-dessous de $y = 0,5$, relative aux mélanges acides. Ceux-ci peuvent être envisagés comme des mélanges d'acétate neutre et d'acide acétique, c'est-à-dire d'un électrolyte du premier groupe et d'un électrolyte du second. Les conductibilités ne se placent plus sur une droite, mais sur une courbe qui tourne sa convexité vers Oy.

La deuxième partie est relative aux liqueurs alcalines, qui représentent des mélanges de sel neutre et de potasse, c'est-à-dire de deux électrolytes du premier groupe. Elle offre donc le même aspect que dans le cas précédent (acide chlorhydrique et potasse), soit une petite portion courbe, puis une droite qui passe par le point correspondant à la potasse. L'aspect de la *fig.* 4 est caractéristique de la *neutralisation d'un acide faible par une base forte.*

III. — *Neutralisation de la potasse par le phénol.*

L'addition du phénol augmente si peu la conductibilité de l'eau distillée que cet accroissement pourrait être attribué aux traces d'impuretés que contient le corps; en sorte que les solutions aqueuses du phénol ne paraissent pas devoir être regardées comme des électrolytes. Ce fait montre que la conductibilité électrique des acides ne saurait être prise, comme l'ont proposé certains chimistes, comme mesure absolue de l'affinité chimique. Les phénates, au contraire, ont une conductibilité voisine de celle des sels neutres; ce sont d'ailleurs des corps formés avec des dégagements de chaleur notables en dissolution même étendue et qui peuvent être isolés à l'état solide. De là l'intérêt des expériences suivantes.

Phénate de potasse.

v.	c.	μ.
12	5,421	65,05
20	3,400	68,00
40	1,794	71,76
100	0,770	77,00
200	0,406	81,20
500	0,175	87,30
1000	0,092	92,00

Potasse.	Phénol.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	1,800	»
0,9	0,1	1,516	1,516
0,8	0,2	1,230	1,232
0,9	0,3	0,946	0,948
0,6	0,4	0,663	0,664
0,5	0,5	0,406	»
0,4	0,6	0,307	0,305
0,3	0,7	0,228	0,229
0,2	0,8	0,153	0,154
0,1	0,9	0,080	0,078
0,0	1,0	0,003	»

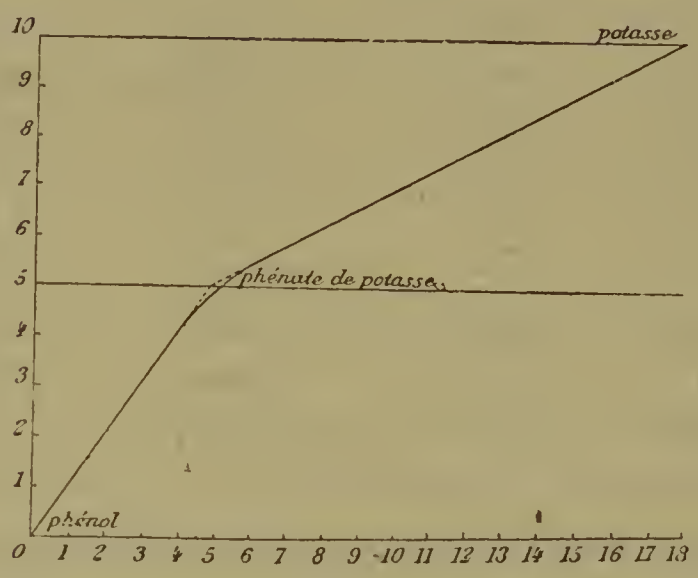
D'après ces observations, le phénol donne, par sa neutralisation avec la potasse une combinaison stable, comparable à celle des sels neutres de potasse des acides proprement dits. En effet : 1° la conductibilité du phénate de potasse est du même ordre que celle des sels neutres proprement dits; 2° elle varie d'une manière normale dans toute la série des dilutions étudiées; 3° enfin l'étude des mélanges montre que ni l'excès de potasse, ni l'excès de phénol n'ont d'action marquée sur le sel neutre. On ne trouve ici rien qui rappelle la recomposition progressive d'un corps en partie dissocié sous l'influence d'un excès croissant d'un de ses composants.

La courbe de neutralisation se compose (*fig.* 5) de deux droites : l'une au-dessous de $y = 0,5$, relative aux mélanges avec excès de phénol ; l'autre au-dessus de $y = 0,5$, relative aux mélanges avec excès de potasse.

Ces deux droites font entre elles un angle très obtus. Leurs directions prolongées se rencontreraient toutes deux sur la droite $y = 0,5$, en un même point ayant pour abscisse $x = 0,380$. Le phénate neutre, dont l'abscisse est $x = 0,412$, devant se trouver sur la courbe, on voit que les deux

droites dont celle-ci est composée se raccordent au voisinage de $y = 0,5$ par une portion courbe.

Fig. 5.



En résumé, les combinaisons formées par la potasse, base forte, avec l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et le phénol se comportent comme de véritables sels, sur lesquels l'eau n'exerce pas d'action décomposante notable.

CHAPITRE II.

SELS D'AMMONIAQUE.

On sait que l'ammoniaque présente, au point de vue de sa conductibilité, les mêmes différences vis-à-vis d'une base forte (potasse ou soude, par exemple), qu'un acide faible (acide acétique, par exemple) vis-à-vis d'un acide fort (acide chlorhydrique, par exemple).

Tandis que les conductibilités de l'acide chlorhydrique et de la potasse sont déjà considérables dans les solutions concentrées et n'augmentent que très lentement par la dilution, les conductibilités de l'acide acétique ou de l'ammoniaque sont très faibles dans les solutions concentrées et croissent rapidement par la dilution. L'accroissement de conductibilité dans le cas des acides faibles est repré-

senté par la formule

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)v} = k,$$

k étant une constante caractéristique de chaque acide. Cette formule convient également à l'ammoniaque comme le montrent les nombres suivants :

Ammoniaque.

v.	c.	μ.	$1000k$.
10	0,261	2,61	0,0201
20	0,185	3,70	0,0204
50	0,115	5,75	0,0200
100	0,081	8,10	0,0200
500	0,035	17,50	0,0199
1000	0,024	24,00	0,0193

La valeur de k étant très petite, pour éviter les zéros, je l'ai multipliée par 1000. La valeur limite μ_∞ qui m'a servi dans ce calcul a été prise égale à 185, c'est-à-dire à la valeur limite de la potasse.

Deux séries de mesures ont été publiées antérieurement sur la conductibilité de l'ammoniaque, l'une par M. Kohlrausch à la température de 18°, l'autre par M. Ostwald à 25°.

Voici quels sont les nombres de M. Kohlrausch [1], en prenant pour unité la conductibilité du chlorure de potassium à 0,01 équivalent par litre, et à la température de l'expérience.

μ	10	20	33,3	100	166,7	500	1000
v	2,70	3,74	4,35	8,02	10,11	16,56	22,67
$1000k$	0,0213	0,0204	0,0166	0,0193	0,0186	0,0173	0,0168

J'ai posé $\mu_\infty = 187$ d'après les nombres du même auteur sur la potasse.

---

[1] *Wied. Ann.*, t. XXVI, p. 161; 1885.

Voici les nombres de M. Ostwald (¹) :

v.....	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ.....	2,28	3,23	4,64	6,60	9,43	13,48	19,51	28,05
$1000k$...	0,021	0,021	0,022	0,022	0,023	0,024	0,027	0,03

J'ai posé $\mu_\infty = 176,5$ d'après les nombres du même auteur sur la potasse.

On voit que ces deux séries, concordantes pour les solutions de concentration moyenne, divergent d'une manière notable pour les solutions diluées.

Cette divergence tient probablement à la pureté de l'eau distillée, qui se trouve prendre, dans ce cas, une certaine importance, par suite de la très faible conductibilité de l'ammoniaque. On s'en rendra compte, en remarquant qu'il suffirait de quelques centièmes d'acide pour neutraliser l'ammoniaque et tripler environ sa conductibilité. Les valeurs de k déduites des expériences de M. Ostwald présentent un écart de ce genre et croissent systématiquement avec la dilution. Cet auteur a d'ailleurs reconnu plus tard (²) que l'eau distillée dont il s'était servi à cette époque était assez impure et il a repris toutes les mesures qu'il avait exécutées sur les acides, mais il n'en a pas publié de nouvelles sur les bases.

Quant aux valeurs données par M. Kohlrausch, si elles paraissent au contraire baisser systématiquement, cela tient simplement à ce que ce physicien a retranché des conductibilités observées la conductibilité propre de l'eau distillée, correction qui n'est pas légitime (³). Si l'on ajoute aux nombres de M. Kohlrausch la conductibilité de l'eau distillée, soit 0,0014, on retrouve des valeurs presque identiques à celles que j'ai observées.

(¹) *Journal für prakt. Chem.*, t. XXXIII, p. 358; 1886.

(²) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. II, p. 280; 1888.

(³) Cf. sur ce point Bouty, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 71; 1888, et D. Berthelot, *id.*, t. XXIII, p. 32; 1891.

I. — *Neutralisation de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique.*

On a donné plus haut les conductibilités de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique.

Quant à celles du chlorhydrate d'ammoniaque, on sait qu'elles ne diffèrent pas d'une façon appréciable de celles du chlorure de potassium. Les expériences comparatives que j'ai faites à diverses dilutions montrent qu'il n'y a certainement pas un écart de $\frac{1}{200}$. Cette égalité entre les conductibilités des sels d'ammonium et de potassium se retrouve, au moins en solutions diluées, autant qu'on peut en juger d'après les expériences de M. Lenz, avec les autres acides forts, tels que les acides azotique ou sulfurique [1].

Ammoniaque.	Acide chlorhydrique.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	0,081	»
0,9	0,1	0,150	0,135
0,8	0,2	0,236	0,219
0,7	0,3	0,330	0,312
0,6	0,4	0,424	0,410
0,5	0,5	0,510	sel neutre.
0,4	0,6	1,018	1,016
0,3	0,7	1,525	1,522
0,2	0,8	2,023	2,027
0,0	1,0	3,038	»

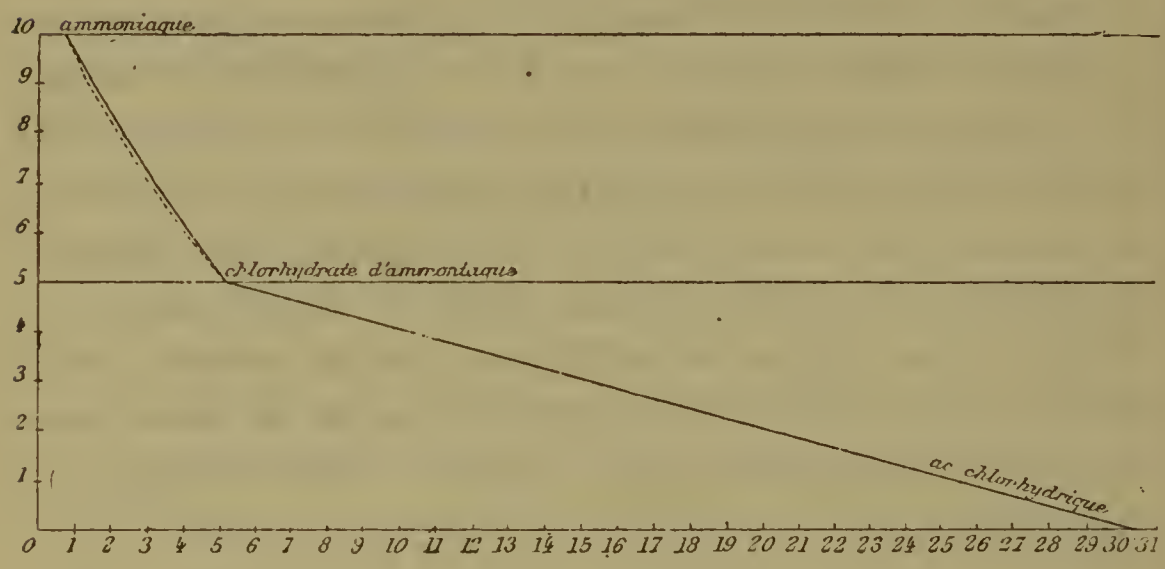
La courbe de neutralisation (*fig.* 6) se compose de deux parties : la première relative aux mélanges acides de $y = 0$ à $y = 0,5$ est une droite déterminée par les conductibilités de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'ammonium ; ce dernier sel ayant même conductibilité que le chlorure de potassium, cette droite ne diffère pas de celle qui correspond à la neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse.

---

[1] Lenz, *Mém. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, 7e série, t. XXVI, n° 3; 1878.

La seconde partie (mélanges alcalins) correspond aux mélanges d'un sel neutre (électrolyte du premier groupe) avec l'ammoniaque (électrolyte du second groupe). Elle

Fig. 6.



doit offrir théoriquement la même allure que celle qui correspond aux mélanges d'acétate de potasse avec l'acide acétique : c'est-à-dire une courbe tournant sa convexité vers Oy (cette courbe est figurée en pointillé).

La courbe réelle est un peu différente; ici, comme dans le cas de la potasse, l'excès d'alcali paraît avoir une action : seulement l'alcali étant moins conducteur que le sel neutre, cette action se traduit, non par une diminution, mais par une élévation de la conductibilité réelle, par rapport à la conductibilité calculée.

Au lieu d'offrir simplement une convexité vers Oy et d'être tout entière à gauche de la droite qui joint les conductibilités du sel neutre et de l'ammoniaque, la courbe présente, pour les premières quantités d'alcali ajoutées au sel neutre, une petite portion légèrement concave vers Oy, et située à droite de la droite précédente; puis elle a un point d'inflexion, coupe cette droite et présente, à partir de ce point, sa convexité vers Oy. Il y a donc de faibles différences entre les valeurs trouvées et les valeurs calculées,

différences imputables aux mêmes causes que les différences analogues observées lors de l'addition d'un excès de potasse à un sel neutre de potasse. D'ailleurs, quelles qu'en soient les causes, ces différences n'atteignent pas 20 unités ; elles ne sont pas à comparer, par conséquent, aux différences dues à une action chimique bien caractérisée : différences qu'on observera plus loin avec les acides oxybenzoïques et qui s'élèvent jusqu'à 140 unités.

L'aspect de la *fig.* 6 est caractéristique de *la neutralisation d'un acide fort par une base faible.*

II. — *Neutralisation de l'ammoniaque par l'acide acétique.*

Les conductibilités de l'ammoniaque et de l'acide acétique ont été données plus haut. Voici celles de l'acétate d'ammoniaque :

Acétate d'ammoniaque.

v.	*c.*	μ.
4	15,070	60,3
20	3,455	69,1
50	1,445	72,2
200	0,380	76,0
1000	0,0808	80,8

Ces conductibilités étant inférieures à celles que j'avais trouvées autrefois sur des solutions diluées d'acétate de potasse à 17°, j'ai refait à 14° une série de déterminations sur ce dernier sel, aux mêmes dilutions que le précédent.

Acétate de potasse.

v.	*c.*	μ.
4	15,300	61,2
20	3,520	70,4
50	1,470	73,5
200	0,385	77,0
1000	0,0821	82,1

Ces déterminations concordent parfaitement avec mes mesures antérieures. Il en résulte qu'à toutes les dilutions observées la conductibilité de l'acétate de potasse l'emporte de $\frac{1}{50}$ environ sur celle de l'acétate d'ammoniaque.

Le même écart en faveur des sels de potassium se retrouve d'ailleurs avec les autres acides organiques étudiés plus loin.

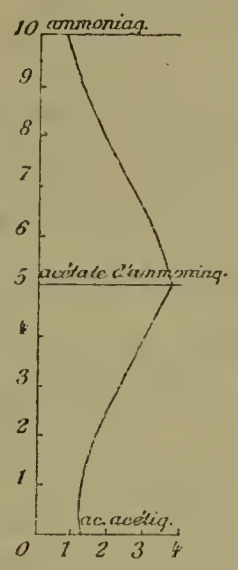
Voici les conductibilités des mélanges d'ammoniaque et d'acide acétique :

Ammoniaque.	Acide acétique.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	0,081	»
0,9	0,1	0,122	0,111
0,8	0,2	0,190	0,171
0,7	0,3	0,260	0,236
0,6	0,4	0,332	0,307
0,5	0,5	0,380	sel neutre
0,4	0,6	0,308	0,307
0,3	0,7	0,239	0,239
0,2	0,8	0,173	0,174
0,1	0,9	0,119	0,119
0,0	1,0	0,117	»

La première partie de la courbe (*fig.* 7) au-dessous de l'ordonnée $y = 0,5$ correspondant au sel neutre est relative aux liqueurs acides, qui peuvent être regardés comme des mélanges d'acétate d'ammoniaque et d'acide acétique. Elle est très analogue à la correspondante relative aux mélanges d'acétate de potasse et d'acide acétique. La seconde partie de la courbe, au-dessus de $y = 0,5$, est relative aux mélanges alcalins qui peuvent être envisagés comme des mélanges d'acétate neutre et d'ammoniaque. Elle présente les particularités qui ont été signalées plus haut pour les mélanges de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque.

L'ensemble de la courbe composé de ces deux branches

Fig. 7.



(*fig.* 7) est caractéristique de *la neutralisation d'un acide faible par une base faible.*

III. — *Neutralisation de l'ammoniaque par le phénol.*

Le chlorhydrate d'ammoniaque a une conductibilité identique à celle du chlorure de potassium ; l'acétate d'ammoniaque, une conductibilité un peu plus faible ($\frac{1}{50}$ environ) que celle de l'acétate de potasse.

Avec le phénol la différence entre le sel d'ammoniaque et celui de potasse devient extrêmement tranchée : le phénate d'ammoniaque a une conductibilité environ trois fois moindre que celle du phénate de potasse.

Phénate d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
3	7,266	21,80
12	1,987	23,84
20	1,228	24,56
40	0,6315	25,26
100	0,2673	26,73
200	0,1470	29,4
333	0,0975	32,5
500	0,662	33,1
1000	0,0367	36,7

Le phénate d'ammoniaque ne subsiste pas à l'état stable en dissolution; mais il est décomposé en grande partie en phénol et ammoniaque.

1° Sa conductibilité n'est pas du même ordre que celle des sels neutres; elle est trois fois aussi faible que celle du phénate de potasse. Ce point mérite d'être signalé; toutes les combinaisons salines mesurées antérieurement, qu'elles aient ou non une réaction neutre au tournesol, sels alcalins ou sels métalliques, sels d'acides forts ou d'acides faibles, possèdent des conductibilités voisines. Le phénate d'ammoniaque fournit le type de combinaisons salines d'une autre espèce : combinaisons incomplètes, partiellement dissociées et dont les conductibilités sont beaucoup plus faibles.

2° Sa conductibilité ne varie pas d'une manière uniforme dans toute la série des dilutions observées. De $v = 12$ à $v = 100$ elle croît de trois unités, c'est-à-dire de 13 pour 100 de sa valeur initiale, et de $v = 100$ à $v = 1000$ de 10 unités, c'est-à-dire de 37 pour 100 de sa valeur initiale; tandis que la conductibilité du phénate de potasse de $v = 12$ à $v = 100$ croît de 11,5 unités, c'est-à-dire de 17 pour 100 de sa valeur initiale; et de $v = 100$ à $v = 1000$ elle croît de 16,5, c'est-à-dire de 21 pour 100 de sa valeur initiale.

La manière dont varie la conductibilité du phénate d'ammoniaque s'explique par la superposition de deux phénomènes. D'une part, la conductibilité moléculaire du sel augmente régulièrement avec la dilution; mais, d'autre part, le sel se dissocie en donnant du phénol et de l'ammoniaque. Or le phénol n'est pas conducteur, et l'ammoniaque, dans les solutions de concentration moyenne, conduit beaucoup moins bien qu'un sel neutre; l'effet de la dissociation est donc de retarder l'accroissement apparent de la conductibilité moléculaire μ. Dans les solutions très diluées, l'ammoniaque conduit mieux que le sel neutre; l'effet de

la dissociation est donc d'augmenter l'accroissement apparent de la conductibilité moléculaire.

La variation de μ est donc plus complexe que pour les sels neutres.

La représentation graphique faite en prenant comme abscisses μ, comme ordonnées $\sqrt[3]{v}$, montre en effet que, tandis que les courbes relatives aux sels neutres ont un aspect très régulier qui correspond à une loi de variation uniforme, les courbes relatives au phénate d'ammoniaque ou à l'acétate d'aniline présentent deux portions distinctes : elles sont d'abord plus inclinées sur Ox (pour $v = 10$, 20, 60, etc.); puis elles changent progressivement d'allure et pour $v = 200$, 500, 1000, etc., s'élèvent au contraire plus rapidement que les premières par rapport à Ox.

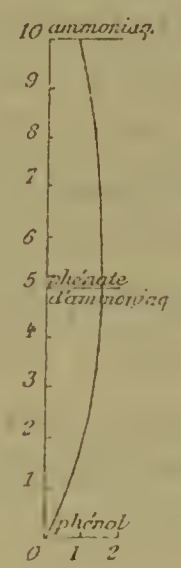
3° Enfin les nombres relatifs aux mélanges mettent bien cette dissociation en évidence.

Ammoniaque.	Phénol.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	0,081	»
0,9	0,1	0,107	0,066
0,8	0,2	0,123	0,080
0,7	0,3	0,139	0,104
0,6	0,4	0,145	0,120
0,5	0,5	0,147	»
0,4	0,6	0,139	0,117
0,3	0,7	0,126	0,088
0,2	0,8	0,104	0,058
0,1	0,9	0,067	0,029
0,0	1,0	0,003	»

Si l'on ajoute au phénol des quantités croissantes d'ammoniaque, la conductibilité des mélanges va en augmentant jusqu'à la neutralisation et diminue ensuite. Mais il n'y a pas, comme dans tous les cas précédents, changement brusque d'allure au moment de la neutralisation. Les deux parties de la courbe au-dessous et au-dessus de $y = 0,5$ sont sur le prolongement l'une de l'autre (*fig.* 8); leur

ensemble offre une concavité régulière tournée vers Oy. Il est donc manifeste qu'il se forme une combinaison ; mais cette combinaison n'est pas intégrale pour le mélange à équivalents égaux et elle tend à se compléter peu à peu

Fig. 8.



par l'addition d'excès croissants d'alcali ou d'acide. Par suite, on ne peut plus retrouver, comme dans le cas du phénate de potasse, les conductibilités des mélanges acides ou alcalins ; chaque addition nouvelle de phénol ou d'alcali ayant un effet nouveau, les nombres calculés au moyen du phénate et de l'acide, ou du phénate et de l'alcali, sont toujours inférieurs aux nombres observés.

Ces résultats sont à rapprocher des observations thermiques relatives au phénate d'ammoniaque. Tandis qu'il existe une différence à peu près constante entre les chaleurs de neutralisation des sels de potasse et d'ammoniaque pour les acides analogues à l'acide acétique, cette différence s'exagère de plus en plus pour les acides faibles à sels ammoniacaux dissociés ([1]).

([1]) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. II, p. 220 et seq.

CHAPITRE III.

SELS D'ANILINE.

I. — *Neutralisation de l'aniline par l'acide chlorhydrique.*

L'aniline est une base très faible ; on pourrait répéter, sur sa conductibilité, ce qui a été dit sur celle du phénol : elle est si petite, que les dissolutions aqueuses d'aniline ne sauraient guère être regardées comme des électrolytes.

Pourtant elle forme avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate d'aniline, qui se comporte à la manière des sels neutres proprement dits et subsiste à l'état stable en dissolution. C'est ce qui résulte des nombres suivants :

Chlorhydrate d'aniline.

v.	c.	μ.
12	5,773	68,80
20	3,602	72,04
60	1,328	79,68
120	0,707	84,80
200	0,444	88,80
500	0,1925	96,25
1000	0,102	102,00

Aniline.	Acide chlorhydrique.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	0,004	»
0,9	0,1	0,080	0,080
0,8	0,2	0,155	0,155
0,7	0,3	0,231	0,231
0,6	0,4	0,307	0,307
0,5	0,5	0,444	sel neutre
0,4	0,6	0,914	0,916
0,3	0,7	1,446	1,446
0,2	0,8	1,977	1,975
0,1	0,9	2,509	2,511
0,0	1,0	3,040	»

Si à l'aniline on ajoute des quantités croissantes d'acide chlorhydrique, la conductibilité augmente assez lentement, d'une manière linéaire, jusqu'au moment où est atteinte la neutralisation. Après quoi, elle croît de nouveau d'une manière linéaire, mais beaucoup plus rapidement.

Le phénomène de neutralisation peut être représenté par un système de deux droites : l'une au-dessous de $y = 0,5$, l'autre au-dessus, dont les directions font un angle très obtus. Ces droites, étant prolongées, coupent la ligne $y = 0,5$ en un même point, qui n'est pas celui qui correspond au chlorhydrate d'aniline ($x = 0,444$), mais qui se trouve un peu plus près de Oy ($x = 0,383$).

Le chlorhydrate d'aniline devant se trouver sur la courbe, il en résulte que les deux droites précédentes se raccordent par une portion intermédiaire courbe.

On voit que la neutralisation de l'acide chlorhydrique par l'aniline rappelle exactement celle de la potasse par le phénol. Seulement les rôles des électrolytes sont intervertis : la potasse, base forte, est remplacée par l'acide chlorhydrique, acide fort ; et le phénol, corps non conducteur à fonction acide, par l'aniline, corps non conducteur à fonction alcaline.

J'ai remarqué, plus haut, que la potasse, base forte, donnait, avec les trois corps à fonction acide de moins en moins accentuée (acide chlorhydrique, acide acétique, phénol), des sels stables.

C'est ici le lieu de remarquer de même que l'acide chlorhydrique, acide fort, donne, avec les trois corps à fonction alcaline de moins en moins accentuée (potasse, ammoniaque, aniline), des sels stables.

II. — *Neutralisation de l'aniline par l'acide acétique.*

De même que la neutralisation de l'aniline par l'acide chlorhydrique reproduit, avec interversions des rôles de

l'acide et de la base, celle du phénol par la potasse, de même la neutralisation de l'aniline par l'acide acétique reproduit celle du phénol par l'ammoniaque.

L'acétate d'aniline présente, vis-à-vis du chlorhydrate d'aniline, les mêmes différences que le phénate d'ammoniaque vis-à-vis du phénate de potasse.

Les valeurs numériques des conductibilités de ces quatre combinaisons salines, prises deux à deux, sont même assez voisines. Tandis que la conductibilité du chlorhydrate d'aniline est de l'ordre de celle des sels neutres ordinaires, la conductibilité de l'acétate d'aniline est environ trois fois plus faible que la précédente.

Acétate d'aniline.

v.	c.	μ.
12	2,018	24,22
60	0,443	26,58
200	0,142	28,40
1000	0,0340	34,00

Ainsi, tandis que le chlorhydrate est un sel assez stable, l'acétate d'aniline est fortement dissocié par l'action de l'eau. L'étude des mélanges conduit à la même conclusion :

Aniline.	Acide acétique.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	0,004	»
0,9	0,1	0,057	0,032
0,8	0,2	0,090	0,060
0,7	0,3	0,119	0,087
0,6	0,4	0,135	0,115
0,5	0,5	0,142	»
0,4	0,6	0,138	0,123
0,3	0,7	0,123	0,100
0,2	0,8	0,105	0,091
0,0	1,0	0,117	»

Ces nombres rappellent ceux qui ont été donnés plus

haut pour les mélanges d'ammoniaque et de phénol. Les valeurs numériques, répondant aux mélanges d'aniline avec excès d'acide acétique, sont peu différentes des valeurs répondant aux mélanges de phénol avec excès d'ammoniaque. Pas plus que dans ce cas, il n'y a de changement brusque dans la courbe correspondant à la neutralisation : l'acétate d'aniline est un corps dissocié, qui se complète en partie, bien que dans une faible mesure, par l'addition d'un excès de l'un de ses composants. Je rappellerai que les expériences thermiques conduisent aux mêmes conclusions [1].

III. — *Neutralisation de l'aniline par le phénol.*

L'aniline et le phénol en dissolution aqueuse conduisent à peine l'électricité. Leur mélange ne conduit pas mieux. On en conclut qu'il n'y a pas combinaison entre ces deux corps dissous; ou, tout au moins, que, si une telle combinaison existe, elle est presque totalement dissociée à la dilution étudiée.

Nous sommes arrivé aux termes extrêmes des deux séries étudiées. Nous avons passé en revue les conductibilités des combinaisons salines formées par l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et le phénol avec la potasse, l'ammoniaque et l'aniline, et trouvé une décroissance régulière dans ces deux séries.

Nous avons signalé le parallélisme remarquable qui existe entre ces deux séries : l'acide chlorhydrique correspond à la potasse, l'acide acétique à l'ammoniaque et le phénol à l'aniline ; et l'histoire des combinaisons de deux quelconques de ces électrolytes est reproduite avec interversion des rôles par les deux électrolytes correspondants.

---

[1] BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXI ; 1890.

CHAPITRE IV.

NEUTRALISATION DES ACIDES-PHÉNOLS.

I. — *Neutralisation des acides oxybenzoïques par l'ammoniaque.*

J'ai examiné, dans les pages précédentes, la neutralisation soit des acides proprement dits, soit du phénol au moyen des bases fortes ou faibles. J'ai montré que, tandis que, avec la potasse, ces divers corps formaient des sels stables, il n'en était plus de même avec l'ammoniaque : les acides seuls donnant dans ce cas des sels stables, tandis que le phénol donne un composé en partie dissocié.

Dès lors, il était intéressant de voir comment se comportent, en présence des bases, des corps réunissant à la fois la fonction acide et la fonction phénol. J'ai opéré sur les trois acides oxybenzoïques qui offrent un cas d'isomérie curieux. Je rappellerai que j'ai étudié, dans un travail précédent, la neutralisation de ces corps par la potasse, et que j'ai reconnu que la fonction phénol joue dans l'acide orthoxybenzoïque (salicylique) un rôle très effacé; tandis qu'elle subsiste dans l'acide méta et dans l'acide para, même pour les liqueurs très étendues, à côté de la fonction acide, avec un rôle analogue à celle-ci.

J'ai mesuré de nouveau les conductibilités des sels de potasse, la température étant de 14°.

Salicylate neutre de potasse (ortho).

v.	*c.*	μ.
200	0,366	73,2
1000	0,078	78,0

Métaoxybenzoate neutre de potasse.

v.	*c.*	μ.
200	0,358	71,6
1000	0,0764	76,4

Paraoxybenzoate neutre de potasse.

v.	c.	μ.
200	0,351	70,2
1000	0,0753	75,3

Ces déterminations faites à une température un peu inférieure (14° au lieu de 17°), et avec des produits différents de ceux qui m'avaient servi dans mes premières expériences, donnent des valeurs sensiblement identiques. On remarque que, contrairement à ce qui arrive d'ordinaire pour les sels neutres des acides isomères, les conductibilités ne sont pas exactement les mêmes pour les trois ordres de sels. L'écart est assez notable puisqu'il atteint 4 pour 100 entre l'orthoxybenzoate et le paraoxybenzoate.

On retrouve un écart analogue avec les divers oxybenzoates d'ammoniaque.

Salicylate neutre d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
200	0,359	71,8
1000	0,0767	76,7

Métaoxybenzoate d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
200	0,348	69,60
1000	0,0746	74,60

Paraoxybenzoate d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
200	0,344	68,8
1000	0,0736	73,6

Les sels ammoniacaux conduisent un peu moins bien que les sels correspondants de potasse : l'écart est de $\frac{1}{50}$ environ. La variation de conductibilité en passant de

$v = 200$ à $v = 1000$ est sensiblement la même pour tous : elle est d'environ 5 unités.

J'ai fait également des mélanges dans les proportions répondant aux oxybenzoates basiques et examiné comment leurs conductibilités variaient avec la dilution.

Salicylate basique d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
300	0,2680	80,40
1000	0,0962	96,20
2000	0,0536	107,20

Métaoxybenzoate basique d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
300	0,3005	90,15
1000	0,0982	98,20
2000	0,0540	108,00

Paraoxybenzoate basique d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
300	0,365	109,5
1000	0,116	116,0
2000	0,063	126,0

L'accroissement de conductibilité des oxybenzoates basiques méta et para en passant de $v = 300$ à $v = 2000$ est sensiblement le même : il est de 17 unités environ. Il est un peu plus grand pour l'orthoxybenzoate basique et atteint 27 unités. Cette différence, d'ailleurs faible, paraît tenir à l'état des composés : l'orthoxybenzoate basique n'existe pas en dissolution étendue ; les conductibilités mesurées sont celles de simples mélanges de sel neutre et d'alcali. Les méta et paraoxybenzoates basiques, au contraire, existent dans les liqueurs, mais à l'état de décomposition partielle.

Je rappellerai que les conductibilités correspondantes

des oxybenzoates basiques de potasse sont, à la dilution de $\frac{1}{300}$:

Salicylate.....	$c = 0,794$	$\mu = 238,2$
Métaoxybenzoate....	$c = 0,566$	$\mu = 169,8$
Paraoxybenzoate....	$c = 0,542$	$\mu = 162,6$

Elles sont très différentes de celles des oxybenzoates basiques d'ammoniaque. Cette différence était à prévoir, étant donnée la dissemblance des conductibilités du phénate de potasse et du phénate d'ammoniaque. Elle montre d'une manière fort claire que, dans les cas des acides phénols, ce sont les sels formés par le mélange d'acide et de base à molécules égales qui jouent le rôle de sels neutres (bien qu'ils ne soient pas neutres aux réactifs colorés), tandis qu'on ne saurait assimiler à des sels neutres les sels formés par le mélange d'une molécule d'acide phénol avec deux molécules de base; comme cela aurait lieu au contraire si l'on avait affaire à de véritables acides bibasiques.

La marche progressive de la neutralisation conduit aux mêmes conclusions. Voici les nombres observés :

Ammoniaque.	Acide salicylique.	Observé.	Calculé.	Δ.
1,0	0,0	0,081	»	»
0,9	0,1	0,132	0,106	0,026
0,8	0,2	0,187	0,160	0,027
0,7	0,3	0,238	0,222	0,016
0,667	0,333	0,268	0,245	0,023
0,6	0,4	0,312	0,291	0,021
0,5	0,5	0,359	sel neutre	»
0,4	0,6	0,392	0,392	0,000
0,3	0,7	0,450	0,453	—0,003
0,2	0,8	0,531	0,540	—0,009
0,0	1,0	0,756	»	»

Ammoniaque.	Acide métaoxybenzoïque.	Observé.	Calculé.	Δ.
0,9	0,1	0,151	0,105	0,046
0,8	0,2	0,226	0,156	0,070
0,7	0,3	0,283	0,216	0,067
0,667	0,333	0,301	0,238	0,063
0,6	0,4	0,330	0,283	0,047
0,5	0,5	0,348	»	»
0,4	0,6	0,294	0,295	—0,001
0,3	0,7	0,244	0,247	—0,003
0,0	1,0	0,253	»	»

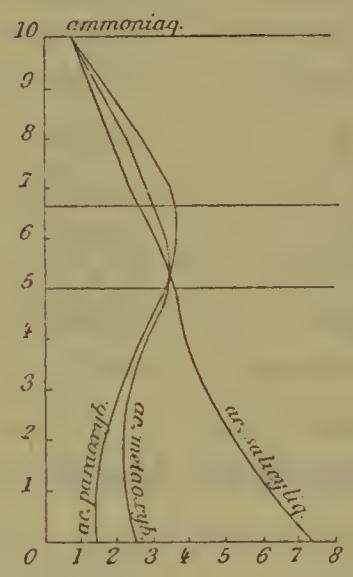
Ammoniaque.	Acide paraoxybenzoïque.	Observé.	Calculé.	Δ.
0,9	0,1	»	0,104	»
0,8	0,2	0,276	0,154	0,122
0,7	0,3	0,352	0,213	0,139
0,667	0,333	0,365	0,235	0,130
0,6	0,4	0,372	0,279	0,093
0,5	0,5	0,344	»	»
0,4	0,6	0,281	0,281	0,000
0,333	0,667	0,239	0,240	0,001
0,3	0,7	0,220	0,220	0,000
0,0	1,0	0,143	»	»

Dans les trois cas, les conductibilités des liqueurs acides se calculent en regardant celles-ci comme de simples mélanges de sel neutre et d'acide. L'excès d'acide n'a donc pas d'influence ; sauf pourtant pour le cas de l'acide salicylique, où il semble avoir une légère action.

Mais les trois acides se comportent tout différemment dès que la neutralisation est dépassée. Les conductibilités calculées sont alors inférieures aux conductibilités observées. L'écart en ce qui concerne l'acide salicylique n'est guère plus grand que celui qu'on observe avec un acide monobasique à fonction simple, tel que l'acide acétique. L'excès d'alcali n'a donc pas d'action sur le sel neutre : il ne se forme pas de salicylate basique, c'est-à-dire que la fonc-

tion phénol de l'acide salicylique ne se manifeste pas en liqueur étendue.

Fig. 9.



Au contraire, pour l'acide métaoxybenzoïque, l'écart est triple du précédent : il y a formation d'un sel basique partiellement dissocié.

Pour l'acide paraoxybenzoïque, l'écart est environ quintuple ; la fonction phénol se manifeste d'une manière encore plus énergique.

Les portions des courbes de neutralisation situées au-dessus de $y = 0,5$ offrent donc des aspects différents suivant les trois acides (*fig.* 9). La courbe de l'acide salicylique reproduit l'aspect de celle de l'acide acétique. Elle se trouve d'abord à droite, puis à gauche de la droite qui joint les conductibilités du sel neutre et de l'ammoniaque, sans d'ailleurs s'en écarter beaucoup.

La courbe de l'acide méta se trouve tout entière à droite de cette droite et tourne vers Oy une concavité bien accusée ; et la courbe de l'acide para offre un aspect analogue, mais encore plus prononcé.

CONCLUSIONS.

J'ai étudié par la méthode des conductibilités électriques le problème de la neutralisation chimique des acides et des bases.

J'ai pris deux séries : l'une à propriétés acides décroissantes, formée par un acide fort, bon conducteur, l'acide chlorhydrique ; un acide faible, mauvais conducteur, l'acide acétique, et un corps à fonction alcoolique, analogue à la fonction acide, mais plus faible, ne conduisant pas l'électricité, le phénol; l'autre à propriétés basiques décroissantes formée par une base forte, bonne conductrice, la potasse; une base faible, mauvaise conductrice, l'ammoniaque, et une base encore plus faible, non conductrice, l'aniline.

J'ai passé en revue les combinaisons salines formées par chacun des corps de la première série avec chacun de ceux de la seconde et signalé le parallélisme remarquable qui existe, au point de vue chimique, comme au point de vue électrique, entre ces deux séries : l'acide chlorhydrique correspondant à la potasse, l'acide acétique à l'ammoniaque, le phénol à l'aniline, et l'histoire des combinaisons de deux quelconques de ces électrolytes étant reproduite avec interversion des rôles par les électrolytes correspondants.

J'ai montré que la marche progressive de la neutralisation pouvait être traduite par une représentation graphique simple, et que l'on obtenait ainsi des courbes d'aspect bien tranché suivant les cas : neutralisation d'une base forte par un acide fort, d'une base forte par un acide faible, d'une base faible par un acide fort, d'une base faible par un acide faible, etc.

En général, l'allure de ces courbes change complètement

au moment de la neutralisation et elles se composent de deux parties bien distinctes, l'une relative aux liqueurs avec excès d'acide, l'autre à celles avec excès d'alcali.

Dans le cas de la neutralisation de la potasse par l'acide chlorhydrique (base forte et acide fort), le phénomène est représenté par deux droites, qui se coupent sous un angle très aigu.

Dans la neutralisation de la potasse par l'acide acétique (base forte et acide faible), la partie relative aux liqueurs acides est une courbe légèrement convexe vers Oy, la partie relative aux liqueurs alcalines une droite.

Dans la neutralisation de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique (base faible et acide fort), c'est au contraire la partie relative aux liqueurs acides qui est une droite et la partie relative aux liqueurs alcalines qui est une courbe légèrement convexe vers Oy.

Dans la neutralisation de l'ammoniaque par l'acide acétique (base faible et acide faible), on a deux courbes convexes vers Oy.

Dans la neutralisation de la potasse par le phénol ou de l'aniline par l'acide chlorhydrique, le phénomène est représenté par un système de deux droites dont les directions font un angle très obtus, mais qui se raccordent par une portion légèrement courbe.

Mais, dans la neutralisation de l'ammoniaque par le phénol, ou de l'aniline par l'acide acétique, on n'observe plus de changement brusque au moment de la neutralisation; les deux portions relatives, l'une aux liqueurs acides, l'autre aux liqueurs alcalines, sont dans le prolongement l'une de l'autre et le phénomène est représenté par une courbe qui tourne sa concavité vers l'axe Oy. Il n'y a plus en effet ici une combinaison intégrale ou presque intégrale pour le mélange à équivalents égaux; mais une combinaison très fortement dissociée, qui tend à se compléter

peu à peu par l'addition d'excès croissants d'alcali ou d'acide.

On aboutit ainsi aux conclusions suivantes :

La potasse, base forte, donne avec l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et le phénol, des combinaisons ayant des conductibilités voisines les unes des autres, se comportant comme de véritables sels, stables en dissolution et non décomposés par l'eau.

L'ammoniaque donne avec l'acide chlorhydrique et l'acide acétique des combinaisons stables ; mais elle ne donne plus avec le phénol qu'une combinaison instable, moins bonne conductrice que les sels neutres et en grande partie décomposée par l'eau.

L'aniline enfin donne, avec l'acide chlorhydrique, une combinaison stable, bonne conductrice ; avec l'acide acétique une combinaison instable médiocrement conductrice ; avec le phénol elle ne donne plus qu'un mélange non conducteur sans trace de combinaison dans les liqueurs étendues.

Après avoir examiné comment se comportaient, en présence des bases, soit les acides proprement dits, soit le phénol, j'ai étudié la neutralisation de corps réunissant la fonction acide et la fonction phénol, les acides oxybenzoïques isomères ; le phénomène résultant, tout en manifestant d'une manière générale l'existence des deux groupements fonctionnels, acide et phénol, prouve que ces groupements s'influencent réciproquement d'une manière plus ou moins accusée dans les trois isomères, suivant leur position dans la molécule.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE;

PAR M. P. GENVRESSE.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DU CHLORE ET DU CHLORURE DE SULFURYLE SUR L'ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE. ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES CHLORÉS.

HISTORIQUE.

Le premier travail en date sur les éthers acétylacétiques chlorés est celui de M. Conrad ([1]).

Ce savant fit passer un courant de chlore sec à travers de l'éther acétylacétique refroidi. De l'acide chlorhydrique se dégagea, et l'opération fut continuée, tant que du chlore fut absorbé. En opérant ainsi, M. Conrad obtint un corps dont la formule brute est $C^6H^8Cl^2O^3$; il en représenta la constitution par le schéma

$$CH^3-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5.$$

Il établit cette formule sur les trois expériences suivantes :

1° Il traita son éther bichloré par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique et il chauffa à 200° en tubes scellés; il obtint de l'acétone bichlorée dyssymétrique, de l'acide carbonique et de l'alcool. Il traduisit cette réaction par l'équation suivante

$$CH^3-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5 + H^2O$$
$$= CO^2 + CH^3-CH^2-OH + CH^3-CO-CHCl^2.$$

([1]) *Liebig's Annalen*, t. CXXVIII, p. 232.

2° Il saponifia ensuite incomplètement son composé par la potasse, et il obtint de l'éther acétique, de l'éther acétique bichloré, de l'acétate et du dichloracétate de potasse.

3° Il fit passer un courant de chlore à travers les éthers acétylacétiques substitués, en suivant la même marche que pour l'éther acétylacétique; un seul atome d'hydrogène fut remplacé par un atome de chlore.

Les deux premières expériences s'expliqueraient également si l'on admettait pour le dérivé bichloré la formule de constitution $CHCl^2-CO-CH^2-CO.OC^2H^5$. Quant à la dernière, M. Conrad a pu ne pas faire passer le chlore assez longtemps, et il peut aussi arriver que le chlore n'agisse pas sur les éthers acétylacétiques substitués comme sur l'éther acétylacétique.

Quelque temps après, M. Allihn (1) fit réagir le chlorure de sulfuryle sur l'éther acétylacétique, molécule à molécule. Il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique. Le liquide obtenu, soumis à la distillation, passe presque tout entier de 193° à 195° sous la pression ordinaire. La formule brute du corps distillé est $C^6H^9ClO^3$. M. Allihn lui donne la constitution

$$CH^3-CO-CHCl-CO.OC^2H^5;$$

1° Parce qu'il donne des sels;

2° Parce que, si l'on traite une molécule d'éther acétylacétique par deux molécules de chlorure de sulfuryle, il se forme un éther acétylacétique bichloré, qui n'est plus susceptible d'engendrer des sels.

M. James (2), dans son travail sur l'éther acétylacétique cyané, donne à l'éther acétylacétique monochloré la for-

---

(1) *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. II, p. 259.

(2) *Journal of the chemical Society*, avril 1887, p. 287.

mule de constitution $CH^2Cl-CO-CH^2-CO.OC^2H^5$. Il ne démontre pas cette formule, et il ne dit point comment il a préparé le composé chloré.

M. Haller [1], en reprenant le travail de M. James, trouva que l'éther acétylacétique cyané obtenu par ce dernier a les mêmes propriétés que celui qui se forme, lorsque l'on traite l'éther acétylacétique sodé par le chlorure de cyanogène; dès lors, pour M. Haller, la formule de constitution du dérivé monochloré dont il part est

$$CH^3-CO-CHCl-CO.OC^2H^5;$$

il n'en donne point *la préparation :* les rendements en éther cyané qu'il a obtenus sont peu considérables.

M. Mewes [2] a ensuite préparé un dérivé trichloré de l'éther acétylacétique, en faisant réagir sur ce corps du chlore au soleil; sa formule de constitution est d'après lui $CHCl^2-COH = CCl-CO.OC^2H^5$, parce que, traité par la potasse, ce corps lui a donné du monochloracétate et du dichloracétate de potasse. Il n'indique pas comment il a différencié l'un de l'autre ces deux sels, ni s'il les a séparés.

La préparation du corps précédent a donné en même temps à M. Mewes un corps dont l'analyse élémentaire répond à la formule $C^6H^6Cl^4O^3$. M. Mewes fait lui-même observer que, étant donnée l'étude qu'il en a faite, ce corps doit être un mélange d'éther acétylacétique trichloré et d'éther acétylacétique à un degré de chloruration plus avancé.

Enfin M. Ossipoff (Note insérée dans le *Journal de la Société chimique et physique russe,* t. XIX, p. 333, et reproduite dans le *Bulletin de la Société chimique,* t. LI, p. 165,

---

(1) *Comptes rendus,* t. CIV, p. 1627.
(2) *Liebig's Annalen,* t. CCXXV, p. 60.

au sujet de mes expériences) a fait quelques observations relatives à l'influence de la température sur la chloruration successive de l'éther acétylacétique.

Voici le contenu de cette Note *in extenso* :

« 1° Dans les conditions de température de 18°-20° C, il ne se forme que de l'éther acétylacétique monochloré, obtenu pour la première fois par M. Allihn; son point d'ébullition était 192°-198°, et le dosage du chlore a donné 20,18 pour 100.

» 2° 10 grammes d'éther acétylacétique après la chloruration à la température de 50°, au bain-marie jusqu'à poids à peu près invariable, ont donné :

5 grammes	de produit	bouillant à.	.....	208°-212°
8	»	»	.....	212°-230°.

» La dernière fraction, après une nouvelle distillation, a fourni 3gr,5 de produit bouillant à 214°-217° et 3gr,5 bouillant à 217°-230°. Les dosages du chlore m'ont donné, pour le produit bouillant à 208°-212°, 34,16 pour 100 et pour celui du point d'ébullition à 214°-217°, 37,11 pour 100.

» Quant à la fraction avec le point d'ébullition 217°-230°, elle contenait 53,31 pour 100 de Cl.

» 3° En chauffant 19gr d'éther acétylacétique à 100°, je n'ai obtenu après la chloruration qu'une seule fraction bouillant à 208°-212°. »

M. Ossipoff aurait dû ajouter au premier alinéa : si on arrête le courant de chlore, lorsque tout l'éther acétylacétique est monochloré. En effet, il résulte des expériences de M. Conrad que le produit final de l'action du chlore sur l'éther acétylacétique à basse température est de l'éther acétylacétique bichloré, lorsque le chlore est en excès. M. Ossipoff n'a fait que le dosage du chlore; or

	Cl pour 100.
Le dérivé monochloré contient.....	21,58
Le dérivé bichloré »	35,6
Le dérivé trichloré »	45,6
Le dérivé tétrachloré »	52,9

Ces chiffres, excepté les derniers, ne sont point ceux de M. Ossipoff, et le produit qui lui a donné 53,31 pour 100 de chlore ne devait pas être bien pur, son point d'ébullition étant compris entre 217°-230°.

M. A. Combes, en saturant de chlore à haute température et au soleil l'acétylacétone, n'a obtenu que le composé $CCl^3-CO-CH^2-CO-CCl^3$. Je me suis demandé si l'éther acétylacétique, dont la formule de constitution est $CH^3-CO-CH^2-CO.OC^2H^5$, ne se comporterait pas d'une manière analogue, et si le chlore ne se placerait pas de préférence dans le radical méthyle. S'il en était ainsi, les formules de constitution admises jusqu'à présent pour les dérivés chlorés connus de l'éther acétylacétique devraient être modifiées.

Cette remarque a été le point de départ de mon travail.

DÉRIVÉS MONOCHLORÉS.

La théorie indique qu'il y a deux dérivés monochlorés possibles de l'acide acétylacétique, dont les éthers sont :

1° Le dérivé monochloré γ :

$$CH^2Cl-CO-CH^2-CO.OC^2H^5;$$

2° Le dérivé monochloré α :

$$CH^3-CO-CHCl-CO.OC^2H^5.$$

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'éther acétylacétique refroidi à 0°, on obtient, comme je vais le montrer, un mélange des deux dérivés monochlorés

γ et α; mais le dérivé monochloré γ est en beaucoup plus grande quantité que le dérivé monochloré α.

Si, au contraire, on traite l'éther acétylacétique par le chlorure de sulfuryle molécule à molécule, le dérivé monochloré α se forme seul, et il est pur après une première distillation.

Éther acétylacétique monochloré γ

$CH^2Cl-CO-CH^2-CO.OC^2H^5$.

Pour le préparer, j'ai fait passer un courant de chlore dans de l'éther acétylacétique refroidi à 0°; j'ai opéré le plus souvent sur 200gr d'éther acétylacétique. Le flacon dans lequel se faisait la réaction était taré à l'avance et reporté de temps en temps sur le plateau d'une balance; j'arrêtais l'opération lorsque j'avais obtenu une augmentation de poids de 53gr, ce qui eût correspondu à la substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène, si tout l'acide chlorhydrique formé se fût dégagé; mais une grande partie reste dissoute. A la distillation, de l'acide chlorhydrique se dégage d'abord. Il passe ensuite un mélange d'acide chlorhydrique, d'acétone et d'éther acétique; dans la deuxième partie de mon travail je montrerai que, si l'on sature l'éther acétylacétique d'acide chlorhydrique sec et que l'on distille, on obtient de l'acétone, de l'éther acétique et du carbacétylacétate d'éthyle. A partir de 85°, le thermomètre monte brusquement; il s'arrête vers 175°: de l'éther acétylacétique non attaqué distille. Le thermomètre suit une marche régulière de 180° à 188°; à partir de cette température, il ne monte plus que très lentement. J'ai recueilli à part ce qui passait de 187° à 192°. Ce qui distille ensuite est surtout de l'éther acétylacétique monochloré α; on obtient peu de ce dernier produit par ce procédé. Si l'on s'arrête lorsque le thermomètre marque 200°,

il reste dans le ballon une substance noire qui contient un peu de carbacétylacétate d'éthyle, et dont l'étude sera faite plus loin.

Je redistille ce qui a passé de 187° à 192° en mettant à part ce qui bout au-dessous de 188° et au-dessus de 190°. Une troisième distillation donne un produit dont le point d'ébullition, sous la pression ordinaire 188°-190°, reste constant.

On traite de nouveau l'éther acétylacétique non attaqué dans l'opération précédente par un courant de chlore, pour obtenir une nouvelle quantité de dérivé monochloré-γ. Le rendement total portant sur 200gr d'éther acétylacétique est à peu près de 120gr.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

Combustion.

	gr
Matière	0,325
H^2O	0,169
CO^2	0,516

Dosage du chlore.

Matière	0gr,271
Ag Cl	0gr,3305

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C^6H^9ClO.
H	5,8	5,47
C	43,3	43,77
Cl	21,1	21,58

La formule de constitution est

$$CH^2Cl-CO-CH^2-CO.OC^2H^5.$$

Pour la démontrer, j'ai traité ce corps (100gr) par un courant de chlore. La cornue, dans laquelle j'ai versé le

dérivé monochloré, était adaptée à un réfrigérant ascendant. J'effectuai d'abord l'opération à la température ordinaire; il y a production d'acide chlorhydrique. Lorsque le dégagement de l'acide se ralentit, on chauffe à environ 170° pendant cinq ou six heures. Je distille ensuite. Le thermomètre, placé dans la vapeur, monte lentement de 215° à 222°; à partir de cette température, sa marche est fort rapide. On sépare ce qui passe de 215° à 222°. Ce qui distille au-dessus m'a servi à obtenir purs des éthers acétylacétiques tétrachloré et pentachloré.

J'ai ensuite rectifié la première portion, en négligeant ce qui distillait au-dessous de 216° et au-dessus de 220°; une troisième et surtout une quatrième distillation m'ont donné un produit dont le point d'ébullition est très sensiblement constant à 217°-219° sous une pression de 755^{mm}.

Combustion.

	gr
Matière	0,412
H^2O	0,118
CO^2	0,458

Dosage du chlore.

Matière	0^{gr},182
AgCl	0^{gr},324

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7Cl^3O^3$.
H	3,2	2,9
C	30,4	30,83
Cl	45,4	45,6

J'ai traité ce corps par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique et j'ai chauffé le mélange en tubes scellés pendant vingt heures à 170°. Ouverts, ils ont laissé déga-

ger un gaz troublant l'eau de chaux et absorbable par une dissolution de potasse : c'est de l'acide carbonique. J'ai ensuite distillé le liquide resté dans les tubes, en mettant à part les premières portions, auxquelles j'ai ajouté du carbonate de potasse sec. Après agitation, une petite couche de liquide s'est séparée et est venue à la partie supérieure des tubes dans lesquels je faisais l'opération. Isolée et distillée, elle a passé de 78° à 80° sous la pression ordinaire : c'est le point d'ébullition de l'alcool.

En continuant à distiller le contenu des tubes, j'ai obtenu de l'eau chargée d'acide chlorhydrique; à partir de 110°, la marche du thermomètre est devenue plus rapide pour se ralentir vers 170°; j'ai recueilli à part ce qui passait de 170° à 185° sous la pression ordinaire. Il ne restait plus alors dans l'appareil que de l'éther acétylacétique trichloré non attaqué, mélangé à des matières charbonneuses.

J'ai séché la portion mise de côté et, après deux distillations fractionnées, j'ai obtenu un corps huileux bouillant de 180° à 182° sous une pression de 758^{mm}.

L'analyse de ce produit m'a donné les résultats suivants :

Combustion.

	gr
Matière	0,231
H^2O	0,435
CO^2	0,189

Dosage du chlore.

Matière	0^{gr},193
AgCl	0^{gr},5115

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^3Cl^3O$.
C	21,8	22,28
H	2,1	1,52
Cl	65,5	65,90

Le liquide précédent est de l'acétone trichlorée ayant comme formule de constitution $CCl^3-CO-CH^3$. En effet, traitée par l'ammoniaque aqueuse, elle donne de l'acétamide et du chloroforme. J'ai caractérisé l'acétamide par son odeur et par son point de fusion, et le chloroforme en transformant le liquide ainsi obtenu en formiate de potasse. La réaction qui m'a permis de fixer la formule de constitution de mon acétone a été indiquée par M. Ch. Cloëz [1].

En résumé, sous l'influence de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, le dérivé trichloré de l'éther acétylacétique s'est transformé en alcool, acide carbonique et acétone trichlorée, ayant comme formule de constitution $CCl^3-CO-CH^3$. Celle de l'éther acétylacétique trichloré préparé comme je viens de l'exposer est $CCl^3-CO-CH^2-CO.OC^2-H^5$, et l'équation chimique qui traduit la réaction précédente est

$$\begin{aligned} &CCl^3-CO-CH^2-CO.OC^2H^5 + H^2O \\ &\quad = CCl^3-CO-CH^3 + CO^2 + C^2H^5.OH. \end{aligned}$$

Je puis conclure de là que la formule de constitution du dérivé monochloré que j'étudie est

$$CH^2Cl-CO-CH^2-CO.OC^2H^5.$$

J'en donnerai plus tard de nouvelles preuves.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'éther acétylacétique monochloré γ est un liquide incolore, piquant les yeux, mais beaucoup moins que le dérivé monochloré α; il bout à 188°-190° sous la pression normale, en se décomposant un peu. Il est insoluble dans

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. IX, p. 145, 6e série.

l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; sa densité à 0° est 1,20. Sa densité de vapeur prise, à l'aide de l'appareil Hoffmann, dans la vapeur d'aniline, est 5,79.

Matière	$0^{gr},131$
Volume	80^{cc}
t°	184°
Pression	278^{cm}

	Trouvée.	Calculée pour $C^6H^9ClO^3$.
Densité	5,79	5,69

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Action de l'eau.

Si on le chauffe en tubes scellés avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique à 150° pendant huit heures, il donne de l'acide carbonique, de l'alcool et de l'acétone monochlorée, conformément à l'équation

$$CH^2Cl-CO-CH^2-CO.OC^2H^5 + H^2O$$
$$= CH^2Cl-CO-CH^3 + CO^2 + C^2H^5-OH.$$

J'ai caractérisé l'acide carbonique et l'alcool, comme précédemment, et l'acétone monochlorée par son point d'ébullition.

Action de l'ammoniaque.

L'ammoniaque sèche réagit sur le dérivé monochloré γ; elle donne de l'eau et un composé ayant comme formule de constitution

$$CH^2Cl-\underset{\underset{AzH}{\|}}{C}-CH^2-CO-OC^2H^5.$$

Pour préparer ce dernier, je dissous le dérivé mono-

chloré γ dans de l'éther anhydre, je le place dans un mélange de glace et de sel marin, et j'y fais passer un courant de gaz ammoniac sec jusqu'à refus. Il se produit des cristaux qui ne persistent pas. J'ai essayé de les isoler en les essorant rapidement à la trompe, mais au bout de quelques minutes ils avaient à peu près disparu; placés dans un vase bien bouché, ils s'étaient le lendemain transformés en un liquide incolore; on les obtient encore, mais toujours instables, si l'ammoniaque arrive dans le liquide en quantité insuffisante.

J'ai évaporé l'éther dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et j'ai distillé le liquide restant; il a passé presque tout entier de 91° à 93°, sous une pression de 25^{mm}, en se décomposant partiellement.

Voici les résultats que l'analyse m'a donnés :

Combustion.

	gr
Matière	0,281
H^2O	0,169
CO^2	0,453

Dosage du chlore.

Matière	0^{gr},540
AgCl	0^{gr},4605

Dosage de l'azote.

Matière	0^{gr},283
Az à 20° et sous la pression de 745^{mm}	20^{cc}

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}AzO^2Cl$.
Az	8,63	8,56
H	6,7	6,11
C	44	44,3
Cl	21,1	21,7

Ce liquide est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa densité à 0° est 1,17. J'ai déjà dit qu'il bouillait à 91°-93° sous une pression de 25^{mm}.

Traité par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique en tubes scellés et à 180° pendant huit heures, il donne de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acétone monochlorée et de l'ammoniaque qui se combine à l'acide chlorhydrique pour donner du chlorure d'ammonium.

L'équation suivante traduit la réaction :

$$\begin{aligned} & CH^2Cl-\underset{\underset{AzH}{\|}}{C}-CH^2-CO.OC^2H^5 + 2H^2O \\ & = CH^2Cl-CO-CH^3 + CO^2 + C^2H^5-OH + AzH^3. \end{aligned}$$

J'ai mis en évidence l'acide carbonique, l'alcool et l'acétone monochlorée, en employant la méthode indiquée précédemment. La dissolution aqueuse privée d'alcool et d'acétone monochlorée traitée par la potasse m'a donné un dégagement de gaz ammoniac, sous l'influence de la chaleur.

Si l'on mélange une dissolution alcoolique de ce corps et une dissolution alcoolique d'acétate de cuivre, on obtient immédiatement un précipité bleu verdâtre qui, essoré à la trompe, lavé à l'alcool et séché dans le vide pendant quarante-huit heures au-dessus de l'acide sulfurique, donne à l'analyse le résultat suivant :

Dosage du cuivre.

Matière	$0^{gr},251$
Cu^2S	$0^{gr},49$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^9AzO^2Cl)^2Cu$.
Cu	16,3	16,4

Placée dans l'étuve à 100°, la matière précédente a perdu à peine 1^{mgr}.

Action de l'iodure de potassium.

L'iodure de potassium réagit sur le dérivé monochloré γ pour donner le dérivé monoiodé γ

$$CH^2I-CO-CH^2-CO.OC^2H^5.$$

Pour préparer ce corps, je dissous le dérivé monochloré γ dans de l'alcool absolu et j'ajoute à la dissolution de l'iodure de potassium un peu plus d'une molécule d'iodure pour une molécule de composé chloré, et je chauffe pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant; le mélange prend la teinte de l'iode et il se forme du chlorure de potassium. Je filtre pour séparer du liquide l'iodure de potassium en excès et le chlorure de potassium formé. Je distille le liquide obtenu d'abord sous la pression ordinaire pour recueillir l'alcool, et ensuite dans le vide. Je mets à part ce qui passe de 110° à 125° sous une pression de 25^{mm}, je le traite par une dissolution très étendue de soude pour le rendre incolore et je le distille de nouveau, toujours dans le vide; la presque totalité passe de 120° à 122° sous une pression de 20^{mm}, un peu colorée par de l'iode mis en liberté.

Dosage de l'iode.

Matière	$0^{gr},285$
AgI	$0^{gr},259$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^9IO^3$.
I	49,2	49,6

Le dérivé monoiodé γ est un liquide incolore lorsqu'il

vient d'être lavé avec une dissolution de soude étendue; il est plus lourd que l'eau et il bout de 120° à 122° sous une pression de 20^{mm}.

Si on l'abandonne à lui-même, ne fût-ce que pendant une heure, il brunit; au bout de quelques jours, il est tout à fait noir. Agité avec du mercure en excès, il est décomposé; le mercure prend la teinte de l'iodure mercureux, en devenant en grande partie solide, et il se forme en même temps de l'éther acétylacétique.

J'ai reconnu ce dernier corps :

1° En prenant son point d'ébullition,

2° En en faisant la combustion.

	gr
Matière	0,181
H^2O	0,127
CO^2	0,371

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}O^3$.
C	55,9	55,38
H	7,79	7,69

L'hydrogène nécessaire à la production d'éther acétylacétique dans la réaction précédente vient probablement de ce qu'il se forme un dérivé métallique fournissant de l'hydrogène; le précipité lavé à l'éther et chauffé donne un résidu charbonneux.

Action du cyanure de potassium.

Le cyanure de potassium réagit également sur le dérivé monochloré γ, pour donner l'éther acétylacétique cyané γ $CH^2CAz-CO-CH^2-CO.OC^2H^5$. Le composé que l'on obtient renferme toujours un peu de chlore; je n'insiste

point sur ce corps dont je n'ai pas du reste poussé l'étude bien loin, M. Haller m'ayant appris dans le cours de ses recherches qu'il s'en occupait.

M. Haller a préparé le dérivé cyané γ par la méthode précédente. J'avais démontré quelques mois auparavant [1] que, par l'action directe du chlore sur l'éther acétylacétique, il se forme d'abord de l'éther acétylacétique monochloré, et que le dérivé γ prédomine. M. Haller est parti de l'éther acétylacétique cyané γ pour faire la synthèse de l'acide citrique. Je n'avais point poussé mes recherches de ce côté : M. Grimaux, qui avait déjà fait une synthèse de l'acide citrique, m'ayant informé, quelques jours après la publication de la Note précédente dans les *Comptes rendus*, qu'il avait le désir d'en faire une nouvelle, en partant de l'éther acétylacétique monochloré γ.

La formation du dérivé cyané γ et surtout la synthèse de l'acide citrique de M. Haller sont encore une démonstration du fait que par l'action directe du chlore sur l'acide acétylacétique il se forme d'abord et surtout le dérivé monochloré γ.

L'action de l'ammoniaque sur le dérivé bichloré obtenu en partant de cet éther sera aussi une preuve en faveur de la formule de constitution

$$CH^2Cl-CO-CH^2-CO.OC^2H^5.$$

Dérivé monochloré-α $CH^3-CO-CHCl-CO.OC^2H^5$.

Cet éther a été obtenu pour la première fois par M. Allihn [2], en faisant réagir molécule à molécule le chlorure de sulfuryle sur l'éther acétylacétique, et il lui donna la

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CVII, p. 687.

(2) *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. II, p. 359.

formule de constitution

$$CH^3-CO-CHCl-CO.OC^2H^5.$$

Pour démontrer que la formule de constitution proposée par ce savant est exacte, j'ai traité ce corps par un courant de chlore, à froid d'abord, à chaud ensuite; en un mot j'ai suivi la marche qui m'a permis d'établir la constitution de l'éther acétylacétique monochloré γ. J'ai ainsi obtenu un corps liquide bouillant de 221° à 223° sous la pression ordinaire. Sa formule brute est $C^6H^7Cl^3O^3$. comme le montrent les analyses suivantes :

Combustion.

	gr
Matière	0,239
H^2O	0,71
CO^2	0,267

Dosage du chlore.

Matière	0gr,195
AgCl	0gr,364

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7Cl^3O^3$.
H	3,3	2,9
C	30,5	30,83

Ce composé, traité par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, en tubes scellés, à 170° pendant huit heures, se transforme, en prenant une molécule d'eau, en acide carbonique, en alcool et un liquide bouillant de 173° à 175° sous la pression ordinaire.

Dosage du chlore.

Matière	0gr,181
AgCl	0gr,482,75

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^3Cl^3O$.
Cl	66	65,95

La formule de constitution de ce composé est

$$CH^2Cl-CO-CHCl^2.$$

En effet, si on y ajoute de l'ammoniaque aqueuse, on n'obtient pas d'acétamide, ni de chloroforme, mais beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui le différencie de l'acétone trichlorée obtenue précédemment. De plus, traité par l'aniline et la potasse, il ne donne point de phénylcarbylamine.

Je dois donc donner au dernier éther acétylacétique trichloré la formule de constitution

$$CH^2Cl-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5$$

et traduire sa réaction avec l'eau acidulée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} &CH^2Cl-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5 + H^2O \\ &\quad = CH^2Cl-CO-CHCCl^2 + CO^2 + C^2H^5.OH. \end{aligned}$$

On pourrait cependant faire observer que l'action de l'eau sur ce corps s'expliquerait également avec la formule $CHCl^2-CO-CHCl-CO-OC^2H^5$; mais je montrerai plus tard, en étudiant les éthers acétylacétiques bichlorés, que, si l'on traite le dérivé monochloré α par un courant de chlore à 0°, il se forme le composé

$$CH^3-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5.$$

Je dois donc admettre, d'après ce qui précède, que la formule de constitution de l'éther acétylacétique monochloré

préparé avec l'éther acétylacétique et le chlorure de sulfuryle est $CH^3-CO-CHCl-CO.OC^2H^5$.

L'étude de l'action de l'ammoniaque sur le dérivé bichloré obtenu en faisant réagir le chlore sur le produit de M. Allihn en sera encore une nouvelle preuve.

Sa densité à 0° est 1,195 ; sa densité de vapeur prise dans la vapeur d'aniline, à l'aide de l'appareil d'Hoffmann, 5,81.

Poids	$0^{gr},123$
Volume	75^{cc}
$t°$	183°
Pression	277^{mm}

	Trouvée.	Calculée pour $C^6H^9ClO^3$.
Densité	5,81	5,69

Action de l'ammoniaque.

J'ai étudié l'action de l'ammoniaque sèche sur ce corps, en suivant la même marche que pour le dérivé monochloré γ. J'ai encore obtenu des cristaux qui ne tardaient pas à se transformer en un liquide incolore qui, distillé dans le vide, passe presque tout entier entre 95° et 97° sous une pression de 25^{mm}.

Voici les résultats que m'a donnés l'analyse complète de ce corps :

Combustion.

Matière	$0^{gr}.302$
H^2O	0,171
CO^2	0,481,5

Dosage de l'azote.

Matière	$0^{gr},326$
Az à 12° et sous la pression de 77^{cm}.	$23^{cc},5$

Dosage du chlore.

Matière	$0^{gr},407$
AgCl	$0^{gr},212,5$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}ClAzO^2$.
Cl	21,5	21,7
Az	9,1	8,86
H	6,3	6,11
C	43,52	44,03

La formule de constitution de ce corps est

$$\begin{array}{l} CH^3-\underset{\underset{AzH}{\|}}{C}-CHCl-CO-OC^2H^5. \end{array}$$

En effet, si on le traite par de l'eau acidulée, par de l'acide chlorhydrique en tubes scellés, à 180°, pendant huit heures, on obtient de l'acide carbonique, de l'acétone monochlorée, de l'alcool et de l'ammoniaque, conformément à l'équation

$$\begin{array}{l} CH^3-\underset{\underset{AzH}{\|}}{C}-CHCl-CO.OC^2H^5 + 2H^2O = CH^3-CO-CH^2Cl + CO^2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + C^2H^5-OH + AzH^3. \end{array}$$

Il précipite le cuivre de ses dissolutions.

En résumé, l'ammoniaque sèche se comporte avec l'éther acétylacétique monochloré α, comme avec l'éther acétylacétique monochloré γ.

Action de l'iodure de potassium.

L'iodure de potassium réagit sur le dérivé monochloré α comme sur le dérivé monochloré γ. J'ai préparé l'éther

acétylacétique monoiodé α, en suivant la même marche que pour son isomère.

Dosage de l'iode.

Matière	$0^{gr},231$
AgI	$0^{gr},209,75$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^9IO^3$.
I	48,98	49,6

Ce corps CH^3-CO-CHI-CO.OC^2H^5 bout vers 125° sous une pression de 20^{mm}, en se décomposant partiellement. Il est plus lourd que l'eau.

Abandonné à lui-même, il brunit rapidement et au bout de quelques jours il est tout à fait noir. Il se comporte vis-à-vis du mercure comme l'éther acétylacétique monoiodé γ.

J'ai déjà dit en parlant de l'action du chlore sur l'éther acétylacétique refroidi qu'on obtient d'abord le dérivé monochloré, et surtout le dérivé monochloré γ. Il se forme en même temps un peu du dérivé monochloré α. En effet, si l'on fait passer un courant de chlore dans de l'éther acétylacétique chauffé à 170° pendant deux jours, on obtient après plusieurs rectifications successives un composé bouillant de 219° à 223° sous la pression ordinaire et répondant à la formule $C^6H^7Cl^3O^3$, comme le montre le dosage suivant :

Matière	$0^{gr},225$
AgCl	$0^{gr},41325$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7Cl^3O^3$.
Cl	45,5	45,6

Ce corps, chauffé à 170° en tubes scellés pendant huit heures, avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, donne de l'acide carbonique, de l'alcool et un composé ayant pour formule $C^3H^3Cl^3O$.

Dosage du chlore.

Matière	$0^{gr},199$
AgCl	$0^{gr},525,5$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^3Cl^3O$.
Cl	65,4	65,9

Ce liquide est un mélange des deux acétones trichlorées; en effet, additionné d'un peu d'aniline et de potasse, il donne l'odeur de la phénylcarbylamine; traité par l'ammoniaque aqueuse, il noircit au bout de quelque temps en donnant un peu de chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acétamide. Ces deux réactions sont, d'après M. Ch. Cloëz [1], une preuve que les deux acétones sont mélangées.

En préparant le dérivé monochloré γ, j'ai mis de côté les dernières portions qui passaient à la distillation. J'ai pu, en partant de 200^{gr} de matière, isoler une quinzaine de grammes d'un corps ayant comme point d'ébullition fixe 193°-125° sous la pression de 757^{mm}; le dérivé monochloré α bout à cette température.

Dosage du chlore.

Matière	$0^{gr},211$
AgCl	$0^{gr},181$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^9ClO^3$.
Cl	21,3	21,58

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* t. IX, p. 145, 6e série.

Saturé de chlore à 0°, il donne le dérivé bichloré

$$CH^2-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5.$$

Le corps précédent est donc bien le dérivé monochloré α.

ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES BICHLORÉS.

La théorie indique qu'il y a six dérivés bichlorés possibles de l'éther acétylacétique. Je n'ai pu obtenir que les deux suivants, dont les formules de constitution sont :

Pour l'un..... $CHCl^2-CO-CH^2-CO.OC^2H^5$
Pour l'autre..... $CH^3-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5$

Éther acétylacétique bichloré
$CHCl^2-CO-CH^2-CO.OC^2H^5.$

M. Conrad, comme je l'ai déjà dit, l'a obtenu un peu mélangé à son isomère en saturant de chlore l'éther acétylacétique refroidi. Il lui donna la formule de constitution $CH^3-CO-Cl^2-CO.OC^2H^5$.

Pour le préparer chimiquement pur, il faut traiter le dérivé monochloré γ par un courant de chlore, jusqu'à refus. Il ne faut point laisser la température s'élever; sinon, il se produirait un peu d'un dérivé trichloré. Je suis parti de 100^{gr} de l'éther acétylacétique monochloré γ et j'ai obtenu à peu près 90^{gr} du corps précédent.

Je démontrerai plus tard qu'en suivant la marche de M. Conrad on obtient en même temps les deux isomères dont j'ai parlé.

Le produit obtenu distillé passe presque tout entier de 203° à 205° sous une pression de 761^{mm}.

Dosage du chlore.

Matière.....	$0^{gr},304$
AgCl.....	$0^{gr},435$

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^8Cl^2O^3$.
Cl	35,4	35,6

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'éther bichloré précédent bout de 203° à 205° sous une pression de 761^{mm} en se décomposant peu, surtout après une deuxième rectification. Sa densité est 1,31 à 0°. Sa densité de vapeur, prise dans la vapeur d'aniline, à l'aide de l'appareil Hoffmann, est 7,1.

Matière	$0^{gr},139$
Volume	$72^{cc},5$
$t°$	184°
H	262

	Trouvée.	Calculée pour $C^6H^8Cl^2O^3$.
Densité	7,1	6,82

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Action de l'eau.

Traité par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique en tubes scellés et à 170° pendant huit heures, il absorbe une molécule d'eau et se transforme en acide carbonique, en alcool et en acétone dissymétrique, conformément à l'équation

$$CHCl^2-CO-CH^2-CO-OC^2H^5 + H^2O$$
$$= CHCl^2-CO-CH^3 + CO^2 + C^2H^5-OH.$$

Son isomère connu, placé dans les mêmes conditions, se comporte de la même manière.

M. Conrad était arrivé à ce résultat avec le corps qu'il avait préparé.

J'ai remarqué, en répétant son expérience, un fait qui avait déjà été signalé par M. Mulder [1] et par M. Barbaglia [2] et qui est rapporté par M. Cloëz dans sa Thèse de doctorat : c'est que l'acétone bichlorée dissymétrique n'a pas de point d'ébullition fixe, qu'elle bout de 120° à 170°, mais que cependant, distillée un certain nombre de fois, elle finit par passer vers 120°.

Action du sodium.

Le sodium attaque cet éther avec dégagement d'hydrogène, pour donner un corps pâteux, noirâtre, et que je n'ai pu faire cristalliser ; il ne se produit que très peu de chlorure de sodium.

Action de l'ammoniaque.

Si on le dissout dans de l'éther anhydre, si on le place dans un mélange de glace et de sel et si on fait passer ensuite dans la dissolution un courant de gaz ammoniac sec jusqu'à refus, on obtient des cristaux qui, essorés à la trompe, lavés à l'éther et séchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ont le point de fusion et la composition centésimale de l'acétamide ; ils n'en prennent l'odeur caractéristique que lorsqu'on les chauffe.

Combustion.

	gr
Matière	0,285
H^2O	0,205
CO^2	0,420

---

(1) *Zeitschrift für Chemie*, p. 51; 1868.
(2) *Deutsch. chem. Ges.*, t. VIII, p. 467.

Dosage de l'azote.

Matière	$0^{gr},198$
Az à 15° et sous la pression de 775^{mm}	$38^{cc},5$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C^2H^5AzO.
Az	24,3	23,9
H	8	8,47
C	40,2	40,68

Je me suis assuré qu'après plusieurs lavages à l'éther le corps précédent ne contenait plus de chlore. Sous l'influence de la chaleur, il se conduit encore comme l'acétamide.

Ces cristaux, essorés à la trompe, ont abandonné un liquide qui contient nécessairement de l'éther; il renferme également de l'éther acétique et de la dichloracétamide.

J'ai caractérisé l'éther acétique par son point d'ébullition, sa faible solubilité dans l'eau et son analyse élémentaire.

Voici les chiffres que cette dernière m'a donnés :

Combustion.

	gr
Matière	0,245
H^2O	0,205
CO^2	0,199

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^8O^2$.
H	9,3	9
C	54,3	54,5

La dichloracétamide, débarrassée d'éther et d'éther acétique, cristallise, mélangée d'acétamide. Pour l'obtenir

pure, je l'ai redissoute dans l'éther ; les premières portions qui ont cristallisé contenaient surtout de l'acétamide, qui, étant moins soluble, se dépose la première ; une troisième cristallisation m'a donné un corps qui, séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, fond à 96° ; sa composition centésimale est également celle de la dichloracétamide.

Combustion.

	gr
Matière	0,358
H^2O	0,98
CO^2	0,250

Dosage de l'azote.

Matière	$0^{gr},221$
Az à 15° et sous la pression de 75^{cm}	$19^{cc},2$

Dosage du chlore.

Matière	$0^{gr},257$
AgCl	$0^{gr},571$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^3Cl^2AzO$.
Cl	55,1	55,4
Az	11,1	10,93
H	3,07	2,5
C	19	18,75

En résumé, en présence de l'ammoniaque sèche, le dérivé bichloré obtenu en partant de l'éther acétylacétique monochloré γ ne se comporte pas comme ce dernier, il donne de la dichloracétamide et de l'éther acétique, conformément à l'équation

$$CHCl^2-CO-CH^2-CO.OC^2H^5 + AzH^3$$
$$= CHCl^2-CO\,AzH^2 + CH^3-CO-OC^2H^5.$$

Sous l'influence d'un excès de gaz ammoniac, il se trans-

forme en partie en acétamide, l'éther acétique donnant difficilement de l'acétamide avec l'ammoniaque à la température ordinaire.

Si l'ammoniaque n'arrive pas en grand excès dans la dissolution éthérée de l'éther acétylacétique bichloré, il ne se forme guère que de la dichloracétamide et de l'éther acétique.

Action de l'acétate de cuivre.

L'éther acétylacétique bichloré

$$CHCl^2-CO-CH^2-CO-OC^2H^5,$$

dissous dans un mélange d'alcool et d'éther et traité par une dissolution alcoolique d'acétate de cuivre à la température ordinaire, donne à la longue une poudre verdâtre cristalline, qui augmente avec le temps et surtout si l'on agite. La formule est

$$(C^6H^7Cl^2O^3)^2Cu + 3H^2O.$$

Pour doser l'eau de cristallisation, j'ai exposé le corps précédent dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, pendant deux jours; je l'ai pesé; je l'ai ensuite placé dans l'étuve à 120° pendant deux autres jours, et repesé.

Matière	$0^{gr},378$
H^2O	$0^{gr},038$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^7Cl^2O^3)Cu + 3H^2O$.
H^2O	10,5	10,15

Combustion.

	gr
Matière privée d'eau	0,206
H^2O	0,056
CO^2	0,234

Dosage du cuivre.

Matière privée d'eau	0,340
Cu^2S	0,058

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^7Cl^2O^3)^2Cu$.
Cu	13,5	13,8
H	3,3	3,04
C	31,00	31,3

Le deuxième éther acétylacétique bichloré connu ne précipite point avec l'acétate de cuivre.

On connaît un composé cuivrique de l'éther acétylacétique bibromé.

2° *Éther acétylacétique bichlore*

$CH^3-CO-CCl^2-CO-OC^2H^5$.

M. Allihn a préparé cet éther en faisant réagir 2^{mol} de chlorure de sulfuryle sur 1^{mol} d'éther acétylacétique. Il l'a considéré comme étant le même que le produit obtenu par M. Conrad en saturant de chlore l'éther acétylacétique refroidi.

En reprenant cette préparation, 100^{gr} d'éther acétylacétique m'ont donné 110^{gr} de ce composé.

Il bout à 207°-209° sous la pression normale.

Action de l'eau.

Il se comporte avec l'eau comme son isomère.

Action de l'ammoniaque.

Je l'ai dissous dans l'éther absolu et je l'ai saturé de gaz ammoniac sec. La dissolution éthérée avait été, au préa-

lable, placée dans un mélange de glace et de sel marin. J'ai obtenu en grande quantité des cristaux qui, séparés du liquide qui les baignait, lavés à l'éther et séchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ont le point de fusion de l'acétamide; ils n'en ont point l'odeur, excepté quand on les chauffe.

Le liquide, filtré à la trompe, contient, outre un peu d'acétamide, de l'éther, de l'alcool et de la dichloracétamide, mais je n'ai pu y trouver d'éther acétique. J'ai distingué l'alcool par son point d'ébullition et la dichloracétamide par son point de fusion.

La réaction peut se traduire par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} &CH^3-CO-CCl^2-CO-OC^2H^5 + 2AzH^3 \\ &= CH^3-CO-AzH^2 + CCl^2H-CO-AzH^2 + C^2H^5.OH. \end{aligned}$$

Mais cette formule ne représente que ce qui se passe lorsque l'ammoniaque est en excès; s'il n'en est pas ainsi, on a la réaction

$$\begin{aligned} &CH^3-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5 + AzH^3 \\ &= CH^3-CO-AzH^2 + CHCl^2-CO.OC^2H^5. \end{aligned}$$

En effet, on obtient dans ces conditions de l'acétamide, un peu de dichloracétamide et de l'alcool et de l'éther acétique dichloré.

Pour isoler ce dernier corps, j'ai filtré, afin de me débarrasser de la majeure partie de l'acétamide, et j'ai laissé l'éther sulfurique s'évaporer; l'acétamide et la dichloracétamide dissoutes ont cristallisé; je les ai séparées par décantation, et j'ai distillé le liquide ainsi obtenu; presque tout a passé vers 154°, sous la pression ordinaire; une deuxième distillation m'a donné un liquide bouillant à 154° sous la même pression : c'est le point d'ébullition de l'éther acétique bichloré. La teneur en chlore est aussi celle de ce dernier corps.

Matière	$0^{gr},256$
AgCl	$0^{gr},4695$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^6Cl^2O^2$.
Cl	45,4	45,2

Je note, en passant, que l'éther acétique bichloré dissout un peu de chlorure de calcium.

J'ai exposé précédemment que, avec l'éther acétylacétique bichloré isomère du précédent et incomplètement saturé de gaz ammoniac, on n'obtenait pas d'éther acétique bichloré, mais, au contraire, de l'éther acétique.

L'ammoniaque différencie donc nettement les deux dérivés bichlorés connus de l'éther acétylacétique et établit leur formule de constitution.

L'acétate de cuivre peut également servir à les distinguer l'un de l'autre.

J'ai déjà dit que le corps obtenu par M. Conrad en saturant de chlore l'éther acétylacétique refroidi contenait les deux isomères précédents. Cela, du reste, pouvait se prévoir, étant donné que, en préparant par la chloruration directe le dérivé monochloré γ, on obtient en même temps un peu de dérivé α.

Je m'en suis rendu compte en traitant le corps de M. Conrad par l'ammoniaque sèche, mais en m'arrêtant avant qu'il en fût saturé. J'ai ainsi obtenu une petite quantité d'éther dichloracétique, que j'ai reconnu à son point d'ébullition.

J'avais espéré pouvoir préparer le dérivé bichloré

$$CH^2Cl-CO-CHCl-CO-OC^3H^5$$

en traitant par un courant de chlore à la température de 0° l'éther acétylacétique monochloré α. J'ai ainsi obtenu un corps bouillant à 207°-209° sous une pression de 75^{cm}. Le dosage du chlore m'a donné le résultat suivant :

Matière	0,264
AgCl	0,385

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^8Cl^2O^3$.
Cl	36	35,6

Ce liquide, traité par l'eau en tubes scellés à la température de 170° pendant huit heures, ne m'a donné que de la dichloracétone dissymétrique.

L'action du chlore sur le dérivé monochloré α consiste donc à produire le composé

$$CH^3-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5,$$

c'est-à-dire que dans la molécule le chlore se place à côté du chlore.

ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES TRICHLORÉS.

J'ai pu préparer les deux éthers acétylacétiques trichlorés suivants :

1° $CCl^3-CO-CH^2-CO.OC^2H^5$,
2° $CH^2Cl-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5$.

Éther acétylacétique trichloré
$CCl^3-CO-CH^2-CO.OC^2H^5$.

J'ai donné sa préparation et démontré sa formule de constitution en étudiant l'éther acétylacétique monochloré γ.

Il bout à 217°-219° en se décomposant partiellement. On évite cette décomposition partielle en opérant dans le vide; il distille alors de 145° à 150° sous une pression de 4^{cm}.

Il est incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; sa densité est 1,45 à 0°.

Dissous dans l'éther anhydre, il est attaqué par le sodium avec dégagement de gaz hydrogène; il y a formation de très peu de chlorure de sodium. Je n'ai pu faire cristalliser le produit formé.

L'action que l'eau exerce sur l'éther trichloré ayant déjà été étudiée, je n'y reviens pas. Je ferai de même pour le composé suivant.

Éther acétylacétique trichloré $CH^2Cl-CO-CCl^2-CO-OC^2H^5$.

J'ai également donné la préparation de ce corps et établi sa formule de constitution en étudiant l'éther acétylacétique monochloré α.

Il bout à 221°-223° sous la pression ordinaire, en se décomposant partiellement. Comme son isomère, il vaut mieux le rectifier dans le vide; comme lui, il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Dissous dans l'éther anhydre, il n'est point attaqué par le sodium.

Le composé obtenu par M. Mewes, en faisant passer un courant de chlore dans l'éther acétylacétique exposé à la lumière solaire, est un mélange des deux isomères précédents. En effet, traité par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique en tubes scellés, à 170° pendant huit heures, il donne un mélange des deux acétones trichlorées

$$CCl^3-CO-CH^3 \quad \text{et} \quad CHCl^2-CO-CH^2Cl,$$

facile à mettre en évidence avec l'ammoniaque aqueuse.

Je venais d'obtenir le mélange de M. Mewes, et d'en faire

l'analyse, lorsque le Mémoire de ce savant parut dans les *Liebig's Annalen*.

ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES TÉTRACHLORÉS.

D'après la théorie, plusieurs dérivés tétrachlorés sont possibles. J'ai pu préparer les deux suivants, qui ont pour formules de constitution

L'un... $CCl^3-CO-CHCl-CO-OC^2H^5$,
L'autre. $CHCl^2-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5$.

Éther acétylacétique tétrachloré $CCl^3-CO-CHCl-CO.OC^2H^5$.

Pour l'obtenir pur, j'ai fait passer, pendant deux jours, un courant de chlore à travers de l'éther acétylacétique monochloré γ, chauffé à 170°.

Un mélange de dérivés trichloré, tétrachloré et pentachloré de l'éther acétylacétique s'est formé.

Je les ai isolés par plusieurs rectifications successives.

En partant de 100^{gr} de dérivé monochloré γ, j'ai obtenu à peu près 10^{gr} d'un corps distillant de 153° à 155° sous une pression de 35^{mm}, et redistillant à la même température sous la même pression.

Dosage du chlore.

Matière.....	$0^{gr},237$
AgCl.....	$0^{gr},501$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6Cl^4O^2$.
Cl.....	52,3	52,9

J'ai traité ce corps par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique à 170°-180° pendant seize heures, et j'ai obtenu de l'acide carbonique, de l'alcool et un corps bouil-

lant de 184° à 186° sous une pression de 755^{mm}, qui possède la teneur en chlore d'une acétone tétrachlorée.

Matière	$0^{gr},176$
AgCl	$0^{gr},513$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^2Cl^4O$.
Cl	72,1	72,54

Ce corps est de l'acétone tétrachlorée dissymétrique; en effet, traitée par l'aniline et la potasse, elle acquiert l'odeur de la phénylcarbylamine; avec l'ammoniaque aqueuse, elle donne un peu de monochloracétamide, que j'ai reconnue à son point de fusion; enfin, avec l'eau, on obtient un hydrate fusible à 39° et ces réactions caractérisent l'acétone tétrachlorée dissymétrique $Cl^3-CO-CH^2Cl$.

La formule de constitution de l'éther acétylacétique tétrachloré qui lui a donné naissance est donc

$$CCl^3-CO-CHCl-CO.OC^2H^5,$$

et ce qui se passe en présence de l'eau peut se traduire par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} &CCl^3-CO-CHCl-CO.OC^2H^5 + H^2O \\ &= CCl^3-CO-CH^2Cl + CO^2 + C^2H^5-OH. \end{aligned}$$

Cet éther bout de 153° à 155° sous une pression de 35^{mm}, en se décomposant partiellement; il est incolore, avec une légère teinte jaunâtre; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Sa densité à 0° est 1,6.

Éther acétylacétique tétrachloré

$$CHCl^2-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5.$$

J'ai obtenu ce corps en faisant passer un courant de chlore à travers de l'éther acétylacétique monochloré α

chauffé à 170°-180°, pendant deux jours; en un mot, j'ai suivi la marche qui m'a donné l'isomère précédent, et j'ai également obtenu un mélange d'au moins trois dérivés chlorés de l'éther acétylacétique, que j'ai séparés par plusieurs distillations fractionnées successives. 80gr de dérivé monochloré α m'ont donné à peu près 10gr d'un corps bouillant de 150° à 152° sous une pression de 20mm. Le dosage du chlore répond à la formule $C^6H^6Cl^4O^3$.

Matière	0gr,249
AgCl	0gr,519,5

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6Cl^4O^3$.
Cl	52,6	52,9

Ce liquide, traité par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions que l'isomère précédent, se transforme, en absorbant une molécule d'eau, en acide carbonique, en alcool et en acétone tétrachlorée symétrique, que j'ai caractérisée :

1° Par son point d'ébullition, qui est 180°-182°;

2° Par sa teneur en chore :

Matière	0gr,203
AgCl	0gg,577

ou en centièmes

	Trouvé	Calculé pour $C^3H^2Cl^4O$.
Cl	72	72,44

3° Traitée par l'aniline et la potasse, elle n'acquiert point l'odeur de la phénylcarbylamine;

4° Avec l'ammoniaque aqueuse, il se précipite de la dichloracétamide, facile à isoler et à distinguer;

5° Au contact de l'eau glacée, elle donne un hydrate cristallisé en aiguilles et fondant à 47°.

Ce corps est donc bien de l'acétone tétrachlorée symétrique $CHCl^2-CO-CHCl^2$; la réaction qui lui a donné naissance se traduit par la formule suivante :

$$\begin{aligned} &CHCl^2-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5 + H^2O \\ &= CHCl^2-CO-CHCl^2 + CO^2 + C^2H^5-OH, \end{aligned}$$

et la formule de constitution $CHCl^2-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5$ se trouve établie.

Éther acétylacétique pentachloré $CCl^3-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5$.

Je n'ai pu préparer que le seul éther acétylacétique pentachloré $CCl^3-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5$.

Je l'ai obtenu en même temps que les éthers acétylacétiques trichloré et tétrachloré, étudiés précédemment. Je l'en ai séparé par plusieurs distillations fractionnées successives.

Dosage du chlore.

Matière	$0^{gr},210$
AgCl	$0^{gr},498$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5Cl^5O^3$.
Cl	58,7	58,69

L'éther acétylacétique pentachloré précédent distille de 240° à 244° sous la pression ordinaire, mais avec décomposition notable; il bout de 164° à 166° sous une pression de 35^{mm}, en se décomposant beaucoup moins; il est incolore, avec une légère teinte jaunâtre; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa densité est 1,9 à 0°.

Chauffé en tubes scellés à 160° avec de l'eau acidulée

avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide carbonique, de l'alcool et un corps bouillant à 194°, sous la pression normale; la teneur en chlore de ce liquide est celle de l'acétone pentachlorée $CCl^3-CO-CHCl^2$.

Matière	$0^{gr},197$
$AgCl$	$0^{gr},610$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C^3HCl^5O.
Cl	76,6	77

Ce corps possède les propriétés de l'acétone pentachlorée; j'ai déjà parlé du point d'ébullition: avec l'eau, il donne un hydrate cristallisé, fondant à 15°; avec l'ammoniaque aqueuse, du chloroforme et de la dichloracétamide, faciles à isoler et à caractériser.

La formule de constitution de l'acétone pentachlorée étant $CCl^3-CO-CHCl^2$, celle du corps qui lui a donné naissance ne peut être que $CCl^3-CO-CCl^2-CO-OC^2H^5$, et l'équation qui traduit ce qui se passe en présence de l'eau est

$$CCl^3-CO-CCl^2-CO-OC^2H^5 + H^2O$$
$$= CCl^3-CO-CHCl^2 + CO^2 + C^2H^5-OH.$$

J'ai également obtenu les dérivés de substitution sept, huit et neuf fois chlorés de l'éther acétylacétique. Pour les préparer, j'ai fait passer bulle à bulle du chlore à travers l'éther acétylacétique chauffé progressivement de 150° à 220°, pendant quinze jours. Un réfrigérant ascendant était adapté à la cornue contenant le produit primitif. L'endroit où l'appareil était monté recevait pendant la matinée de la lumière solaire. Excepté pendant la première journée, et encore, tout le chlore n'a jamais été absorbé; au

bout de quinze jours, lorsque j'ai arrêté l'opération, il se dégageait encore de l'appareil des fumées d'acide chlorhydrique.

Il s'était formé les dérivés de substitution sept, huit et neuf chlorés de l'éther acétylacétique.

Je les ai séparés par plusieurs distillations fractionnées successives. J'étais parti de 200^{gr} d'éther acétique.

Éther acétylacétique sept fois chloré

$CCl^3-CO-CCl^2-CO-OC^2H^3Cl^2$.

J'ai d'abord pris une petite quantité du produit final de l'opération précédente, et je l'ai distillée sous la pression ordinaire. Le thermomètre placé dans la vapeur s'est fixé au bout de peu de temps à 270°; mais le liquide contenu dans le ballon s'est beaucoup décomposé. J'ai dosé le chlore contenu dans ce qui passait de 270° à 271°.

Matière	0^{gr},120
AgCl	0^{gr},322

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3Cl^7O^3$.
Cl	66,37	66,89

En présence de la décomposition qui avait lieu dans l'opération précédente, j'ai distillé dans le vide, et j'ai isolé les uns des autres :

1° Ce qui passait dans le vide de 190° à 200°;

2° Ce qui passait dans le vide de 200° à 210°;

3° Ce qui passait dans le vide de 210° à 225°;

sous une pression de 20^{mm}.

La première portion, redistillée quatre fois, toujours dans le vide, m'a donné un corps ayant un point d'ébullition très sensiblement constant : 220°-223°, sous une

pression de 11^{cm}. A cette température, la décomposition est peu considérable.

Combustion.

	gr
Matière	0,307
H^2O	0,33
CO^2	0,21375

Dosage du chlore.

Matière	0,214
AgCl	0,577

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3Cl^7O^3$.
Cl	66,7	66,89
H	1,17	0,8
C	19,00	19,38

Ce corps est un liquide sirupeux; il est à peu près incolore; il ne se solidifie pas à — 23°; sa densité est 2,1 à 0°.

En le traitant par l'eau, comme les éthers acétylacétiques chlorés précédents, j'espérais obtenir de l'acétone pentachlorée et un alcool bichloré. En essayant cette réaction, j'ai pu isoler de l'acétone pentachlorée et la caractériser en suivant la marche qui m'a servi dans l'étude de l'éther acétylacétique pentachloré; il n'en a pas été de même de l'alcool chloré.

Éther acétylacétique huit fois chloré

$CCl^3-CO-CCl^2-CO-OC^2H^2Cl^3$.

La deuxième portion du liquide obtenue précédemment était un mélange des dérivés sept, huit et neuf fois chlorés, mais dans lequel le dérivé huit fois chloré est en proportion plus considérable. Je l'ai soumise dans le vide à la distillation fractionnée, et en répétant cinq fois cette

opération j'ai obtenu environ 10^{gr} d'un produit ayant un point d'ébullition très sensiblement constant.

J'ai déjà dit que j'étais parti de 200^{gr} de matière première.

J'en ai dosé le chlore.

Matière	$0^{gr},179$
AgCl	$0^{gr},5065$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^2Cl^8O^3$.
Cl	70	69,94

Il est sirupeux, un peu rougeâtre, sa teinte augmente avec le temps; il ne se solidifie pas à — 23°; il bout de 210° à 212°, sous une pression de 20^{mm}; sa densité est 2,11 à 0°.

Éther acétylacétique neuf fois chloré

$CCl^3-CO-CCl^2-CO-OC^2HCl^4$.

Après deux distillations dans le vide, la dernière portion du liquide dont j'ai parlé m'a donné un corps bouillant de 225° à 230°, sous une pression de 4^{cm}.

Dosage du chlore de ce composé.

Matière	$0^{gr},291$
AgCl	$0^{gr},847$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6HCl^9O^3$.
Cl	72	72,4

Ce corps est sirupeux; il est coloré en rose, sa teinte devient plus foncée avec le temps. Il est décomposé en partie par l'ébullition, même dans le vide; il ne se solidifie pas à — 23°; sa densité est 2,15 à 0°.

Je n'ai pu jusqu'à présent obtenir par le dérivé dix fois chloré de l'éther acétylacétique; j'ai soumis l'éther neuf fois chloré à l'action du chlore au soleil, et à 200° il a noirci; j'ai arrêté l'opération au bout de deux jours, et j'ai essayé de distiller le produit obtenu dans le vide : il y a eu beaucoup de décomposition; je n'ai pu obtenir de point d'ébullition fixe, et le dosage du chlore contenu dans le produit recueilli m'a montré que j'avais un mélange de dérivé neuf fois chloré et de dérivé dix fois chloré. Je n'étais parti que de 30^{gr} d'éther acétylacétique neuf fois chloré.

Note. — Si l'on fait passer un courant de chlore à travers de l'éther acétylacétique non refroidi, et si on laisse sa température s'élever, le thermomètre plongé dans le liquide monte progressivement jusqu'à 170°, pour s'abaisser ensuite, et si l'on arrête l'opération lorsqu'il ne se dégage plus que des traces d'acide chlorhydrique, on a un mélange des éthers acétylacétiques deux fois et trois fois chlorés, ainsi que de petites quantités de composés plus chlorés. Je m'en suis rendu compte en soumettant le tout à la distillation fractionnée, et en faisant le dosage du chlore contenu dans chaque portion obtenue.

En opérant à 100°, on obtient surtout les éthers acétylacétiques bichlorés, en quantités inégales, il est vrai, et une petite quantité d'éthers plus chlorés.

Action du chlore sur l'acétylacétate de méthyle.

Le chlore réagit sur l'acétylacétate de méthyle comme sur l'acétylacétate d'éthyle, en donnant des résultats tout à fait identiques. Cependant les composés chlorés obtenus se dédoublent beaucoup plus facilement, en présence de l'eau, en acétone chlorée, en acide carbonique et en alcool méthylique. Une température de 100° suffit. Je ne crois pas devoir insister, je ne ferais que répéter ce que j'ai exposé précédemment.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SEC SUR L'ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE.

J'ai obtenu, comme je l'ai déjà exposé, en préparant l'éther acétylacétique monochloré γ, un peu de carbacétylacétate d'éthyle; il provenait de l'action de l'acide chlorhydrique formé sur l'éther acétylacétique non encore attaqué par le chlore.

HISTORIQUE.

M. Duisberg [1] est le seul chimiste qui, jusqu'à présent, ait étudié l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'éther acétylacétique. Il introduisait ce corps dans un tube qu'il plaçait ensuite dans un mélange de glace et de sel marin, et il le saturait d'acide chlorhydrique sec. Le tube, fermé à la lampe, était ensuite abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, à la température de 6°; ouvert, il laissait abondamment échapper de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique. Le résidu était composé, outre d'acide chlorhydrique dissous, d'acétone, d'éther acétique, d'alcool et d'un corps que M. Duisberg nomma *carbacétylacétate d'éthyle,* et qui distillait sous la pression ordinaire de 280° à 300°.

M. Duisberg n'a jamais eu pour ce liquide de point d'ébullition fixe, il s'est borné à en donner l'analyse élémentaire, la formule $C^6H^5O-CO-OC^2H^5$ et la densité. Il ne dit pas l'avoir obtenu cristallisé, ni avoir essayé de le saponifier; d'après lui, il ne colorerait pas en rouge les sels de peroxyde de fer.

---

(1) *Liebig's Annalen,* t. CCXIII, p. 133.

Quelque temps après, M. Hantzsch ([1]), en traitant par l'acide sulfurique l'éther acétylacétique, obtenait des cristaux ayant l'apparence de l'asbeste, et qui, en présence de la potasse alcoolique, lui donnaient, outre un sel de potassium, un liquide huileux, jaune, n'ayant pas de point d'ébullition fixe. Les nombreuses combustions qu'il en a faites ne répondent pas à une formule simple. Guidé par des considérations théoriques, il le considère comme un mélange, en quantités variables, de deux corps ayant, l'un, comme formule brute, $C^{10}H^{12}O^4$: il l'appelle *éther mésitène-lactone-carbonique* ; la formule de l'autre serait $C^{10}H^{14}O^5$: ce serait le premier, combiné à une molécule d'eau.

M. Hantzsch pense que son éther mésitène-lactone-carbonique et le carbacétylacétate d'éthyle sont identiques ; il se borne à émettre cette opinion sans essayer de la démontrer.

Quelques années après, une de ses élèves, Mlle N. Polonowska ([2]), a entrepris de résoudre la question ; mais, au lieu d'opérer comme M. Duisberg, elle a traité par l'eau la dissolution d'acide chlorhydrique dans l'éther acétylacétique ; elle a obtenu une huile qui n'avait pas de point d'ébullition fixe ; elle n'en donne point l'analyse élémentaire : elle l'a traitée par le gaz ammoniac et elle a obtenu des écailles nacrées analogues à celles que M. Hantzsch préparait avec l'éther mésitène-lactone-carbonique et l'ammoniaque ; le corps ainsi produit est instable, comme celui de M. Hantzsch, et elle en a conclu que le carbacétylacétate d'éthyle et l'éther mésitène-lactone-carbonique étaient identiques.

M. Duisberg avait seulement donné l'analyse élémentaire du carbacétylacétate d'éthyle et la densité ; il avait

---

([1]) *Liebig's Annalen,* t. CCXXII, p. 1.
([2]) *Deutsch. chem. Ges.,* t. XIX, p. 2402.

dit, en outre, qu'il ne colore pas en rouge les sels de peroxyde de fer. Pour voir s'il était identique avec l'éther mésitène-lactone-carbonique, j'ai traité l'un et l'autre de ces deux corps par les mêmes réactifs : le premier était préparé par la méthode de M. Duisberg, l'autre par celle de M. Hantzsch ; les résultats ont été différents.

M. Hantzsch expose dans son Mémoire qu'en traitant par la potasse l'éther mésitène-lactone-carbonique, il obtient l'acide homomésaconique, dont la formule brute serait $C^6H^8O^4$. En suivant pas à pas la marche qu'il indique, je ne suis pas arrivé à préparer cet acide. J'ai obtenu deux acides nouveaux, l'un fondant à 219°-220° et dont la combustion répond à la formule $C^{10}H^{12}O^4$, et l'autre fondant à 147°-148° et ayant comme formule brute $C^8H^{10}O^3$.

Combustion du composé fondant à 219°-220°.

Matière	0,211
H^2O	0,1235
CO^2	0,46375

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^4$.
H	6,5	6,12
C	59,9	61,22

Combustion du composé fondant à 147°-148°.

Matière	0,250
H^2O	0,16
CO^2	0,5675

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{10}O^3$.
H	7,1	6,29
C	61,9	62,33

Une nouvelle opération m'a donné les mêmes résultats; quoique je les ai obtenus au mois de mai dernier, je n'insiste pas sur cette partie de mon travail, parce qu'au commencement du mois d'octobre dernier a paru dans les *Liebig's Annalen* (1) un Mémoire de MM. R. Anschütz, P. Bendix et W. Keip sur le même sujet, et que de mon côté je n'avais pas publié mes résultats.

Ces savants, en reprenant le travail de M. Hantzsch, n'ont pas non plus obtenu l'acide homomésaconique; ils ont été conduits aux deux acides précédents; ils ont trouvé pour l'un comme point de fusion 221° au lieu de 219°-220°, et pour l'autre 147°.

En opérant de la même manière sur le carbacétylacétate d'éthyle, j'ai obtenu deux acides nouveaux isomériques, de formule $C^6H^8O^4$, et n'ayant ni l'un ni l'autre les propriétés que M. Hantzsch attribue à son acide homomésaconique.

On doit donc conclure de là que le carbacétylacétate d'éthyle et l'éther mésitène-lactone-carbonique sont différents.

Carbacétylacétate d'éthyle.

$$C^8H^{10}O^3 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CH^3-C\ \ -CH-CO-OC^2H^5. \\ \quad\ \ \| \qquad\quad\ \ | \\ \quad\ \ CH-CO \end{array}$$

PRÉPARATION.

Pour préparer le carbacétylacétate d'éthyle, je fais passer bulle à bulle de l'acide chlorhydrique sec à travers de l'éther acétylacétique, contenu dans une fiole à fond plat, entourée d'un mélange de glace et de sel marin. L'acide chlorhydrique se dissout, et l'éther acétylacétique augmente d'à peu près le quart de son poids. Si je distille immédiatement après, j'observe un dégagement d'acide

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCLIX, p. 148.

carbonique et d'acide chlorhydrique; j'obtiens ensuite un peu d'acétone, d'éther acétique et d'alcool, de l'éther acétylacétique non attaqué, et enfin un peu de carbacétylacétate d'éthyle. La quantité d'éther acétylacétique transformé est d'autant plus considérable qu'on attend plus longtemps avant de distiller le mélange d'éther et d'acide chlorhydrique abandonné à la température ordinaire; au bout de quinze jours, tout l'éther acétylacétique aura disparu.

Pour obtenir facilement du carbacétylacétate d'éthyle, on devra donc saturer d'acide chlorhydrique sec de l'éther acétylacétique refroidi par un mélange de glace et de sel marin, abandonner ensuite le tout à la température ordinaire pendant une quinzaine de jours, et distiller ensuite. On obtiendra d'abord de l'acétone, de l'éther acétique et de l'alcool, en même temps qu'il se dégagera de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique. Une partie de ce dernier acide restera dissous dans l'acétone, l'éther acétique et l'alcool; le thermomètre placé dans la vapeur suivra une marche régulière jusqu'à 90°; il montera ensuite rapidement jusqu'à 200°; il vaudra mieux alors opérer dans le vide, l'éther carbacétylacétique se décomposant partiellement, si on le distille sous la pression ordinaire. Après deux rectifications dans le vide, on obtient un produit bouillant de 195° à 196° sous une pression de 35^{mm}, et le produit redistillé bout à la même température, sous la même pression, sans décomposition sensible. Le rendement est compris entre le quart et le tiers du poids de l'éther acétylacétique servant de point de départ.

En faisant réagir l'acide chlorhydrique sec sur l'éther acétylacétique chauffé à 170° pendant deux jours, et en distillant ensuite, on n'obtient que très peu de carbacétylacétate d'éthyle.

J'ai fait deux combustions du produit précédent sur

deux échantillons prélevés sur le résultat de deux préparations différentes.

Première combustion.

	gr
Matière	0,212
H^2O	0,124
CO^2	0,481

Seconde combustion.

	gr
Matière	0,420
H^2O	0,240
CO^2	0,952

ou en centièmes

	Trouvé pour		Calculé pour
	1re combustion.	2e combustion.	$C^8H^{10}O^3$.
H	6,49	6,3	6,6
C	61,9	61,8	62,3

Pour l'éther mésitène-lactone-carbonique $C^{10}H^{12}O^4$, on aurait

H pour 100	6,13
C pour 100	61,23

La formule brute $C^{10}H^{12}O^4$ doit être rejetée, l'analyse élémentaire donnant plus de carbone qu'elle n'en exige.

Dans une préparation, j'ai remplacé l'éther acétylacétique par de l'acétylacétate de méthyle. Les résultats auxquels je suis arrivé, et sur lesquels je reviendrai, me conduisent à admettre pour le corps précédent la formule brute $C^8H^{10}O^3$; du reste, les analyses des dérivés chlorés et bromés que j'ai obtenus concordent avec cette formule.

Je n'ai pu prendre la densité de vapeur du carbacétylacétate d'éthyle, ce corps bouillant vers 285° sous la pression ordinaire, en se décomposant partiellement.

Le produit précédent est bien un éther, comme l'avait

annoncé M. Duisberg, mais sans en donner la démonstration. Pour m'en assurer, je l'ai traité par l'eau de baryte en excès, et j'ai chauffé le tout à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant quelque temps, et ensuite au réfrigérant descendant. Si j'avais affaire à un éther, je devais dans ces conditions recueillir de l'alcool. J'ai traité les premières portions du liquide qui avaient passé à la distillation par du carbonate de potasse sec, afin d'isoler l'alcool s'il s'en était formé. J'ai opéré sur 20^{gr} de substance et j'ai obtenu $5^{gr},5$ d'alcool; avec la formule

$$C^5H^5O-CO.OC^2H^5,$$

j'aurais dû en avoir $5^{gr},95$. J'ai caractérisé l'alcool en prenant le point d'ébullition du liquide isolé à l'aide du carbonate de potasse. Dans l'opération précédente, il se forme en même temps des sels nouveaux de baryum sur lesquels je reviendrai.

J'ai également saponifié le carbacétylacétate d'éthyle par une dissolution d'acide iodhydrique bouillant à 128°, et j'ai opéré comme précédemment. Avec 10^{gr} de substance, j'ai obtenu à peu près 10^{gr} d'iodure d'éthyle que j'ai distingués à leur point d'ébullition; il aurait dû s'en former $10^{gr},12$ avec la formule $C^5H^5O-CO.OC^2H^5$. L'acide carbacétylacétique mis en liberté doit en même temps se décomposer. En effet, lorsque l'excès d'acide iodhydrique fut chassé par distillation, il ne resta plus dans le ballon qu'une matière charbonneuse.

Comment expliquer les différents produits de la réaction de l'acide chlorhydrique sec sur l'éther acétylacétique? J'ai fait à ce sujet plusieurs hypothèses. Voici celle qui me paraît la plus vraisemblable. L'acide chlorhydrique enlèverait à deux molécules d'éther acétylacétique une molécule d'eau pour donner un corps se décomposant en éther acétique et en carbacétylacétate d'éthyle. Les for-

mules suivantes traduiraient les différentes phases de la réaction :

$$2(CH^3-CO-CH^2-CO-OC^2H^5)$$
$$= CH^3 \begin{cases} C-CH^2-CO-OC^2H^5 \\ CH-CO-CH^2-CO-OC^2H^5 + H^2O \end{cases}$$

et

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CH^2-CO-OC^2H^5 \\ \quad\quad \diagdown\!\!\diagdown \\ \quad\quad\quad CH-CO-CH^2-CO.OC^2H^5 \\ + CH^3-CO-OC^2H^5. \end{array} \quad = \begin{array}{l} CH^3-C-CH-CO-OC^2H^5 \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH-CO \end{array}$$

Dans un autre travail ([1]) qui fera l'objet d'un Mémoire spécial, j'ai montré qu'un et peut-être les deux groupes méthyles de l'acétylacétone peuvent perdre deux atomes d'hydrogène, lorsqu'on sature un mélange d'acétylacétone et d'aldéhyde avec de l'acide chlorhydrique sec.

Le carbacétylacétate d'éthyle contient le radical CH^3; j'exposerai en effet plus tard que si l'on traite le carbacétylacétate d'éthyle trichloré par de l'eau en tubes scellés à 250°, on obtient de l'acétone trichlorée, ayant la formule de constitution $CH^3-CO-CCl^3$.

Quoique, dans l'étude qui va suivre, rien ne vienne contredire la formule de constitution que j'attribue à l'éther carbacétylacétique, je ne la donne que comme hypothétique, malgré toute la vraisemblance qu'elle présente.

L'acide carbonique, l'acétone et l'alcool qui accompagnent le carbacétylacétate d'éthyle proviennent de l'action de l'eau produite dans la réaction précédente sur l'éther acétylacétique

$$CH^3-CO-CH^2-CO-OC^2H^5 + H^2O$$
$$= CH^3-CO-CH^3 + CO^2 + C^2H^5-OH.$$

En effet, si l'on mélange de l'éther acétylacétique et une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique, au

bout de quinze jours il n'est plus possible de retrouver de l'éther acétylacétique ; en absorbant une molécule d'eau, il s'est transformé en acide carbonique, en alcool et en acétone. J'ai pu recueillir l'acide carbonique en fermant la fiole qui contenait le mélange avec un bouchon traversé par un tube qui se rendait sous une éprouvette remplie d'eau. J'ai ainsi obtenu un gaz troublant l'eau de chaux et absorbable par une dissolution de potasse. Le liquide contenu dans la fiole après le départ de l'acide carbonique possédait toujours de l'acide chlorhydrique, que j'ai éliminé avec du carbonate de potasse. Lorsque toute effervescence eut cessé, je décantai le liquide surnageant et je le distillai ; les premières portions passèrent de 55° à 60° et donnèrent avec le bisulfite de soude un produit cristallisé ; la dernière portion passa de 78° à 80°.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le carbacétylacétate d'éthyle est un liquide incolore, jaunissant à la lumière ; placé dans un mélange de glace et de sel marin, il ne tarde pas à cristalliser ; il se solidifie également, mais plus lentement, dans la glace fondante ; les cristaux formés sont incolores, ils fondent entre 17° et 18°. La densité à 0° est 1,18 ; en opérant avec précaution, j'ai pu la prendre à cette température, à cause du phénomène de surfusion que le liquide présente. M. Duisberg avait trouvé 1,136 à 27°.

Le carbacétylacétate d'éthyle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. Son insolubilité dans l'eau est cause que M. Duisberg n'a point vu qu'il colore en rouge les sels de peroxyde de fer. Si on le dissout dans

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IV, p. 610.

l'alcool et qu'on y ajoute une goutte d'une dissolution de perchlorure de fer, la coloration rouge apparaît immédiatement.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Action de l'eau.

Si l'on chauffe en tubes scellés à 170° avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique de l'éther acétylacétique, on obtient de l'acétone, de l'alcool et de l'acide carbonique, conformément à l'équation

$$\begin{aligned} &CH^3-CO-CH^2-CO.OC^2H^5 + H^2O \\ &\quad = CH^3-CO-CH^3 + CO^2 + C^2H^5-OH. \end{aligned}$$

J'ai voulu voir si l'éther carbacétylacétique ne se comporterait pas d'une manière analogue; si je ne pourrais pas obtenir le composé ayant pour formule de constitution

$$\begin{array}{c} CH^3-C-CH^2. \\ \quad\;\; \| \qquad | \\ \quad\;\; CH-CO \end{array}$$

Je n'y suis pas arrivé, et j'ai obtenu de l'acide carbonique, de l'acétone et de l'éther acétique.

J'ai caractérisé l'acide carbonique par l'eau de chaux et la potasse, l'acétone par le bisulfite de soude et l'éther acétique par son point d'ébullition, sa faible solubilité dans l'eau, et en le saponifiant.

Voici comment on peut expliquer la réaction, si l'on admet pour l'éther la formule de constitution

$$CH^3-C\begin{array}{l} \diagup CH-CO-OC^2H^5 \\ \diagdown\!\!\diagdown CH-CO \end{array}$$

La chaîne fermée s'ouvre, le corps se combine à une

molécule d'eau pour donner le composé

$$CH^3-C\begin{cases}CH^2-CO.OC^2H^5\\ CH-CO.OH\end{cases}.$$

Nous verrons plus tard que, sous l'influence de l'eau de baryte, il en est de même.

Mais, à la température de l'expérience, l'éther acide précédent, se combinant de nouveau à une molécule d'eau, se dédoublerait en éther acétylacétique et en acide acétique, d'après l'équation

$$CH^3-C\begin{cases}CH^2-CO.OC^2H^5\\ CH-CO-OH\end{cases} + H^2O$$
$$= CH^3-CO-CH^2-CO.OC^2H^5 + CH^3-CO.OH.$$

En même temps, l'éther acétylacétique serait attaque par l'eau en excès, et il y aurait formation d'alcool, d'acétone et d'acide carbonique

$$CH^3-CO-CH^2-CO.OC^2H^5 + H^2O = CH^3-CO-CH^3 + CO^2 + C^2H^5-OH,$$

et l'acide acétique et l'alcool, dans les conditions de l'expérience, s'éthérifieraient, de telle sorte que la réaction totale pourrait se représenter par la formule

$$\begin{array}{l}CH^3-\underset{\underset{CH-CO}{\|}}{C}-\underset{|}{CH}-CO.OC^2H^5\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + 2H^2O\end{array}$$
$$= CH^3-CO-CH^3 + CO^2 + CH^3-CO.OC^2H^5.$$

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION CHLORÉS.

1° *Dérivé monochloré* $C^8H^9ClO^3$.

Pour préparer ce corps, je verse goutte à goutte du chlorure de sulfuryle dans le carbacétylacétate d'éthyle.

refroidi à 0°, une molécule de chlorure de sulfuryle pour une molécule d'éther. Il se produit immédiatement une vive réaction, avec dégagement d'acide sulfureux et d'acide chlorhydrique. Lorsque l'opération est terminée, le produit liquide résultant ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline ; pour le purifier, je le dissous dans l'éther; la solution abandonnée à elle-même donne des aiguilles, que j'expose dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique pendant deux jours avant d'en prendre le point de fusion et de les analyser.

Combustion.

	gr
Matière	0,247
H^2O	0,110,25
CO^2	0,458,25

Dosage du chlore.

Matière	0,492
AgCl	0,381

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^9ClO^3$.
Cl	19,1	18,8
H	5	4,17
C	50,6	50,92

Ce corps traité par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, en tubes scellés à 250° pendant huit heures, donne de l'acide carbonique, de l'éther acétique et de l'acétone monochlorée.

J'ai isolé l'éther acétique de l'acétone monochlorée par distillations fractionnées ; j'ai caractérisé l'éther acétique par une méthode indiquée précédemment, et l'acétone monochlorée par son point d'ébullition et sa teneur en chlore.

Matière	$0^{gr},220$
AgCl	$0^{gr},3365$

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C^3H^5ClO.
Cl.....	37,9	38,31

La réaction précédente s'explique parfaitement, soit que l'on donne à l'éther carbacétylacétique monochloré la formule de constitution

$$\begin{array}{l} CH^2Cl - C - CH - CO.OC^2H^5 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH-CO \end{array}$$

ou la suivante

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CCl-CO.OC^2H^5. \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH-CO \end{array}$$

et l'une des formules suivantes traduirait la réaction, qui donne le dérivé monochloré

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CH-CO.OC^2H^5 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH-CO \end{array} + SO^2Cl^2$$

$$= \begin{array}{l} CH^2Cl-C-CH-CO.OC^2H^5 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH-CO \end{array} + HCl + SO^2$$

ou

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CH-CO.OC^2H^5 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH-CO \end{array} + SO^2Cl^2$$

$$= \begin{array}{l} CH^3-C-CCl-CO.OC^2H^5 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH-CO \end{array} + HCl + SO^2.$$

Or j'ai montré, dans la première partie de mon travail, que la chloruration ne se fait pas de la même manière avec le chlorure de sulfuryle et le chlore libre; dans ces conditions, je pencherais pour la formule de constitution du dérivé monochloré du carbacétylacétate d'éthyle

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CCl-CO.OC^2H^5. \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH-CO \end{array}$$

La réaction de l'eau se traduirait alors par l'équation

$$\begin{array}{l} CH^3-\underset{\underset{CH-CO}{\|}}{C}-\underset{|}{C}Cl-CO.OC^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + 2H^2O \\ = CH^3-CO-CH^2Cl + CH^3-CO.OC^2H^5 + CO^2. \end{array}$$

Le carbacétylacétate d'éthyle monochloré est un corps blanc, lorsqu'il vient d'être préparé ; il brunit à la longue ; il est cristallisé en aiguilles, il fond à 57° ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool.

Éther carbacétylacétique trichloré

$$C^8H^7Cl^3O^3 \quad \text{ou} \quad CCl^3-\underset{\underset{CH-CO}{\|}}{C}-\underset{|}{CH}-CO.OC^2H^5.$$

Ce dérivé trichloré s'obtient en faisant passer jusqu'à refus un courant de chlore dans du carbacétylacétate d'éthyle refroidi à 0°. De l'acide chlorhydrique se dégage pendant la réaction. On élimine le chlore et l'acide chlorhydrique qui peuvent s'être dissous en plaçant le produit résultant dans le vide au-dessus de la chaux vive. Redissous dans l'éther et le dissolvant évaporé, il est de nouveau remis dans le vide, toujours au-dessus de la chaux vive. L'opération est recommencée une deuxième et une troisième fois jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait disparu. Les dernières traces d'éther que le liquide peut contenir sont éliminées en le mettant dans le vide, mais cette fois au-dessus de l'acide sulfurique.

Combustion.

	gr.
Matière	0,372
H^2O	0,1005
CO^2	0,56475

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^7Cl^3O^3$.
H	3	2,7

Dosage du chlore.

Matière	$0^{gr},330$
AgCl	$0^{gr},510$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^7Cl^3O^3$.
Cl	38,9	38,9
H	3	2,7
C	37	37,2

Le carbacétylacétate d'éthyle trichloré est un liquide sirupeux, légèrement jaunâtre ; sa densité est 1,3 à 0° ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. J'ai essayé de le distiller dans le vide ; j'y ai renoncé à cause de la trop grande décomposition que j'ai constatée.

Sa formule de constitution est

$$\begin{array}{l} CCl^3 - C - CH - CO.OC^2H^5. \\ \quad\quad\;\; \| \quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH - CO \end{array}$$

En effet, traité par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, en tubes scellés à 250° pendant huit heures, il se transforme, en absorbant deux molécules d'eau, en acide carbonique, en éther acétique et en acétone trichlorée, conformément à la formule

$$\begin{array}{l} CCl^3 - C - CH - CO.OC^2H^5 + 2H^2O \\ \quad\quad\;\; \| \quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH - CO \\ = CCl^3 - CO - CH^3 + CO^2 + CH^3 - CO.OC^2H^5. \end{array}$$

J'ai caractérisé l'acide carbonique et l'éther acétique comme précédemment ; quant à l'acétone trichlorée, je l'ai reconnue à son point d'ébullition, à sa teneur en chlore.

Matière	$0^{gr},192$
AgCl	$0^{gr},509$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^3Cl^3O$.
Cl	65	65,94

J'ai reconnu sa constitution en ce que, avec l'ammoniaque aqueuse, elle donne de l'acétamide et du chloroforme. J'ai eu occasion de parler de cette réaction dans la première partie de mon travail.

Éther carbacétylacétique monobromé

$C^8H^9BrO^3$ ou $CH^2Br-\underset{\underset{CH-CO}{\|}}{C}-\underset{|}{CH}-CO.OC^2H^5$.

Pour obtenir ce corps, je dissous le carbacétylacétate d'éthyle dans le chloroforme et, dans la solution refroidie à 0°, j'introduis goutte à goutte du brome, une molécule de brome pour une molécule d'éther ; il se dégage pendant l'opération des fumées abondantes d'acide bromhydrique. Si l'on abandonne le produit résultant à lui-même, le chloroforme, en s'évaporant, laisse déposer des cristaux, que j'ai purifiés par de nouvelles cristallisations dans le chloroforme.

Dosage du brome.

Matière	$0^{gr},276$
AgBr	$0^{gr},222$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^9BrO^3$.
Br	34,2	34,3

Le carbacétylacétate d'éthyle est blanc lorsqu'il vient

d'être préparé ; avec le temps, il noircit ; il est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans le chloroforme ; il est indistillable même dans le vide.

Action du sodium.

Le sodium ne réagit point sur le carbacétylacétate d'éthyle à la température ordinaire, qu'il soit ou non dissous dans l'éther.

Si au contraire on les chauffe ensemble vers 200°, il y a dégagement d'hydrogène, et l'on obtient un corps sirupeux que je n'ai pu faire cristalliser et qui, dissous dans l'alcool, ne précipite point le cuivre de ses dissolutions.

Action du bichlorure de mercure.

J'ai essayé de précipiter le carbacétylacétate avec différents sels. Je n'ai réussi qu'avec le bichlorure de mercure.

En versant une dissolution saturée de bichlorure de mercure dans du carbacétylacétate d'éthyle, par agitation il se produit des aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres et soyeuses ; essorées dans le vide et lavées plusieurs fois avec de l'eau à 0° et séchées pendant deux jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, elles ont été analysées ; les dosages m'ont conduit à admettre qu'elles étaient le résultat de la combinaison de trois molécules d'éther carbacétylacétique et de deux molécules de sublimé corrosif.

Combustion.

	gr
Matière	0,430
H^2O	0,120
CO^2	0,420

J'ai dosé simultanément le mercure et le chlore par la chaux.

	gr
Matière	0,427
AgCl	0,261
Hg	0,174

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $3C^8H^{10}O^3 + 2HgCl^2$.
Cl	14,8	14,4
Hg	40,75	40,6
H	3	3
C	26,74	27,3

Le composé précédent fond à 105°; il est blanc, légèrement jaunâtre; il est insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il ne contient point d'eau de cristallisation; en effet, si, après qu'il a été séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on le porte dans l'étuve à 120°, il conserve son poids.

Traité par le nitrate d'argent, il ne précipite pas de chlorure d'argent, mais du calomel.

Action de l'ammoniaque.

Dans les conditions où je me suis placé, je ne suis pas arrivé à obtenir de combinaison stable de l'éther carbacétylacétique et de l'ammoniaque. Le liquide, dissous dans l'éther anhydre et placé dans un mélange de glace et de sel marin, était saturé de gaz ammoniac. Les cristaux obtenus se décomposaient immédiatement en ammoniaque et en éther carbacétylacétique dès qu'on essayait de les isoler.

L'ammoniaque alcoolique substituée à l'ammoniaque sèche n'a pas donné de meilleurs résultats.

Action de la phénylhydrazine.

La phénylhydrazine agit sur le carbacétylacétate d'éthyle pour donner un composé se présentant sous la forme de très belles aiguilles.

On obtient ce corps en dissolvant la phénylhydrazine dans l'acide acétique cristallisable, et aussi, mais à part, l'éther carbacétylacétique, et en mélangeant les deux solutions. J'ai opéré sur un peu plus de deux molécules de phénylhydrazine pour une molécule d'éther. Il n'y a pas eu de dégagement sensible de chaleur. Le liquide chauffé pendant une journée au bain-marie ne s'est point partagé en deux couches. J'ai alors distillé pour éliminer l'acide acétique.

Par refroidissement, ce qui restait dans le ballon s'est pris en une masse rougeâtre cristalline que j'ai essorée dans le vide et lavée plusieurs fois avec du chloroforme. Je l'ai ensuite dissoute dans ce dernier liquide porté à l'ébullition ; à une température plus basse, de très beaux cristaux se sont déposés ; séchés à l'étuve à 120°, ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Combustion.

	gr
Matière	0,250
H^2O	0,169
CO^2	0,587

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{21}Az^4O^2$.
H	7,52	7,3
C	64,3	65,8

Dosage de l'azote.

Premier dosage.

Matière	$0^{gr},328$
Az à 16° et sous la pression de 765^{mm}	57^{cc}

Deuxième dosage.

Matière	$0^{gr},179$
Az à 13° et sous la pression de 755^{mm}	$28^{cc},2$

ou en centièmes

	Trouvé		Calculé pour
	d'abord.	ensuite.	$C^{18}H^{24}Az^{4}O^{2}$.
Az	17,4	17,56	17,18

La formule que j'attribue à ce corps nécessiterait en carbone une teneur un peu plus élevée. Cependant je l'adopte, parce que, dans un travail qui sera publié plus tard, j'ai obtenu très vraisemblablement le même composé, à l'état de pureté parfaite, en faisant réagir la phénylhydrazine sur un produit tout à fait différent.

Il fond à 125°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Action de la potasse et de la baryte.

Pour étudier cette action, je verse dans un ballon une dissolution de potasse en excès et du carbacétylacétate d'éthyle. Sous l'influence de la chaleur, une vive réaction se produit presque immédiatement, et tout l'éther disparaît. Le ballon est alors adapté à un réfrigérant descendant et les premières portions qui passent à la distillation sont un mélange d'acétone, d'alcool et d'eau. Ce dernier corps est éliminé à l'aide du carbonate de potasse sec. On sépare l'acétone de l'alcool par distillation fractionnée. Ce qui passe vers 56° est de l'acétone. En effet, il se combine au bisulfite de soude pour donner une combinaison cristallisée : le thermomètre monte alors assez rapidement jusqu'à 78°; il s'arrête alors et il distille de l'alcool, reconnaissable à son odeur et à sa solubilité dans l'eau.

Je neutralise ce qui reste dans le ballon avec de l'acide

chlorhydrique, que j'ajoute du reste en excès, pour décomposer les sels qui auraient pu se former dans la réaction; j'évapore au bain-marie et je reprends par l'alcool; j'ai un mélange d'acide acétique et de deux acides nouveaux, les acides β-acétiques-crotoniques qui feront l'objet d'une étude à part. Voici les formules qui traduiraient les deux réactions simultanées qui donnent de l'acide acétique et des acides β-acétiques-crotoniques

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CH^2-CO.OC^2H^5 \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH-CO \end{array} + 3\,KOH + H^2O$$

$$= CH^3-CO-CH^3 + CO^3K^2 + CH^3-CO.OK + C^2H^5-OH,$$

et

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CH-CO-OC^2H^5 \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH-CO \end{array} + 2\,KOH$$

$$= \begin{array}{l} CH^3-C-CH^2-CO.OK \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CH-CO.OK \end{array} + C^2H^5.OH.$$

A froid la même réaction se produit; mais il faut au moins un jour, et il y a toujours formation d'acétone et d'acide acétique.

On obtient de meilleurs rendements en acides acétiques-crotoniques en substituant à la potasse une dissolution de baryte, qui agit moins énergiquement, et qui par suite ne saponifie pour ainsi dire que l'éther.

Pour effectuer la réaction, je dissous un excès de baryte pure dans de l'eau distillée, un peu plus d'une molécule pour une molécule d'éther à traiter. La dissolution est introduite dans un ballon contenant le carbacétylacétate d'éthyle; sous l'influence de la chaleur, à une température voisine de celle de l'ébullition, une vive réaction se produit; la liqueur blanchit, et on n'aperçoit plus de traces d'éther. Dans une des opérations, un réfrigérant descendant a été adapté à l'appareil, afin de voir si le produit principal de la réaction de l'acide chlorhydrique sec

sur l'acétylacétate d'éthyle était bien un éther. Je n'insiste pas sur ce point qui a déjà été traité.

En filtrant, on recueille un peu d'un corps blanc, qui est du carbonate de baryte. 40^{gr} d'éther carbacétylacétique m'ont donné à peu près 1^{gr} de ce composé.

La baryte libre est éliminée par un courant d'acide carbonique; il est bon de chauffer ensuite jusqu'à ébullition, afin de chasser l'acide carbonique en excès qui s'est dissous et précipiter ainsi tout le carbonate de baryte, ce sel étant un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Après filtration et par refroidissement, il se dépose des cristaux, qui sont les sels de baryte dont j'ai déjà parlé. En décantant et évaporant au bain-marie, mais non complètement, on obtient de nouveaux cristaux.

Dans les premières opérations, j'évaporai la dissolution précédente dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; mais avec ce procédé les acétates-crotonates de baryte étaient sirupeux. Si au lieu de chauffer le mélange de carbacétylacétate d'éthyle et de baryte, je l'abandonne à lui-même à la température ordinaire, la même réaction se produit encore, mais très lentement; et il ne se forme plus que des traces de carbonate de baryte.

Voici comment on peut expliquer ce qui se passe : l'éther carbacétylacétique, en présence de la baryte, se combine à une molécule d'eau; il y a en même temps saponification de l'éther et formation d'acétates-crotonates de baryte.

$$\begin{array}{l} CH^3-\underset{\underset{CH-CO}{\|}}{C}-\underset{|}{CH}-CO.OC^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + BaO + H^2O \\ = CH^3-C-CH-CO.O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \Big\rangle Ba + C^2H^5.OH. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH-CO.O \end{array}$$

La petite quantité de carbonate de baryte proviendrait de ce qu'une faible partie de l'éther se comporterait vis-

à-vis de la baryte libre à l'ébullition, comme dans l'eau à haute température, conformément à l'équation

$$2\left(\begin{array}{l} CH^3-C-CH-CO.OC^2H^5 \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH-CO \end{array}\right) + 2H^2O + 3BaO, H^2O$$

$$= 2(CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3) + 2CO^3Ba + (CH^3\text{-}CO\text{-}O)^2Ba + 2(C^2H^5\text{-}OH\ldots).$$

Je n'ai pu caractériser l'acétone; mais j'ai obtenu un peu d'acétate de baryte.

Acides β-acétiques-crotoniques.

$$C^6H^8O^4 \quad \text{ou} \quad CH^3-C\left\langle\begin{array}{l} CH^2-CO.OH \\ CH-CO.OH \end{array}\right.$$

Les acétates-crotonates de baryte, traités par une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique, donnent du sulfate de baryte et un corps solide qui, soumis à la cristallisation fractionnée, se partage en deux corps de même formule, fondant l'un à 141°, l'autre à 115°-116.

$$CH^3\left\langle\begin{array}{l} C-CH^2-CO-O \\ CH-CO-O \end{array}\right\rangle Ba + SO^4H^2$$

$$= CH^3\left\langle\begin{array}{l} C-CH^2-CO.OH \\ CH-CO.OH \end{array}\right. + SO^4Ba.$$

Le liquide, ayant été filtré pour le débarrasser du sulfate de baryte, est évaporé en partie au bain-marie; par refroidissement, les deux acides cristallisent.

Acide fondant à 141°.

La séparation des deux acides est difficile. J'obtiens le premier avec un point de fusion constant en le dissolvant dans l'éther, mettant de côté les premières portions qui

cristallisent et recommençant la même opération trois et même quatre fois.

Combustion.

	gr
Matière	0,202
H^2O	0,102
CO^2	0,367

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^8O^4$.
H	5,6	5,6
C	49,55	5,0

L'acide acétique-crotonique précédent, ainsi nommé parce qu'on peut le considérer comme de l'acide crotonique, dans lequel un atome d'hydrogène serait remplacé par CH^2-CO.OH, cristallise dans le système clinorhombique; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, à peu près insoluble dans le chloroforme.

Il distille dans le vide vers 186° en se décomposant partiellement et en donnant un corps soluble dans le chloroforme, surtout à chaud; on obtient par refroidissement des écailles nacrées qui fondent à 83°. Il était naturel de penser qu'on avait l'anhydride de l'acide. La combustion n'a pas tout à fait répondu à ce que j'attendais.

	gr
Matière	0,350
H^2O	0,161
CO^2	0,721

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6O^3$.
H	5	4,76
C	56,1	57,14

Pensant qu'une partie de l'acide pourrait s'être sublimée sans subir d'altération, je l'ai traité par le chlorure d'acétyle en excès en chauffant au réfrigérant ascendant pendant deux heures. Le chlorure d'acétyle non attaqué ayant été éliminé par distillation, il s'est déposé des cristaux qui, séparés, à l'aide de la trompe, de l'acide acétique qui les baignait, dissous dans le chloroforme à chaud et recristallisés, ont donné des écailles nacrées qui fondaient à 86°.

Combustion.

	gr
Matière	0,260
H^2O	0,117
CO^2	0,541

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6O^3$.
H	5	4,76
C	56,9	57,14

Cet anhydride est soluble dans l'eau chaude; dans l'eau bouillante il reprend la molécule d'eau qu'il avait perdue pour redonner l'acide primitif avec son point de fusion 141°.

L'acide acétique-crotonique précédent n'est pas identique à l'acide décrit par M. Hantzsch sous le nom d'*acide homomésaconique,* dont le point de fusion est 147°; en effet, il ne se sublime pas à partir de 120°; de plus, les sels qu'il donne ne ressemblent point aux homomésaconates, comme nous le verrons plus tard.

M. Kiliani (1) a obtenu un acide isomérique du précédent, en traitant la saccharone par l'acide iodhydrique; son acide fond à 139°; mais les deux acides ne sont pas identiques, étant donné que l'acide de M. Kiliani réagit

(1) *Liebig's Annalen,* t. CCXVIII, p. 368.

sur le brome et qu'il doit être monobasique; c'est du moins ce qui résulte des expériences de ce savant. Je puis donc dire que j'ai affaire à un acide nouveau. Il en est de même du suivant.

Acide fondant à 115°-116°.

Pour l'obtenir pur, je traite le mélange des deux acides par le chloroforme; l'acide fondant à 115°-116° se dissout seul ou à peu près; par une nouvelle cristallisation, je l'obtiens pur.

Combustion.

	gr
Matière	0,270
H^2O	0,147
CO^2	8,490

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^8O^4$.
H	6	5,6
C	49,5	50

Cet acide est soluble dans l'eau et dans le chloroforme; il cristallise également dans le système clinorhombique. Traité par le chlorure d'acétyle en excès, il donne le même anhydride fondant à 86° qui, en présence de l'eau à l'ébullition, ne redonne point l'acide fondant à 115°-116°, mais l'acide fondant à 141°.

Ces deux corps cristallisent anhydres; ils ont même basicité. Si nous remarquons :

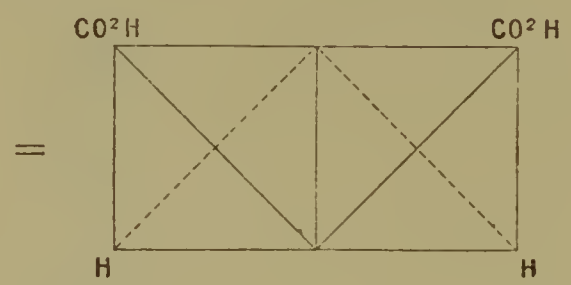
1° Que les deux acides provenant de l'action de la baryte sur le carbacétylacétate d'éthyle donnent le même anhydride;

2° Que cet anhydride régénère un seul des deux acides et non tous les deux, que l'on peut transformer intégralement l'acide fondant à 115°-116° en l'acide fondant à 141°, on voit qu'il existe entre ces deux acides une isomérie physique, tout à fait comparable à celle des acides fuma-

rique et maléique, ce qui s'explique très facilement si l'on admet la formule que nous leur avons donnée plus haut.

On sait en effet que l'isomérie des acides fumarique et maléique peut être considérée comme répondant à un arrangement différent des autres groupements atomiques dans l'espace, ce qui, en nous servant du mode de représentation de MM. Le Bel et Van t'Hoff s'exprime par les figures suivantes :

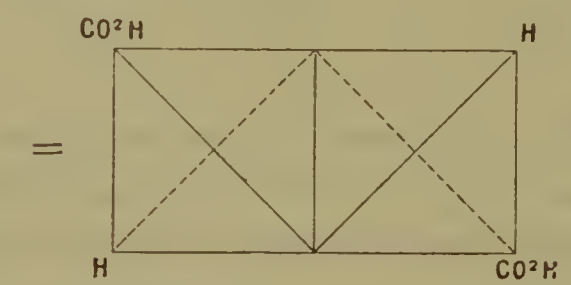
$C^2O^2H-CH = CH-CO^2H$



pour l'acide maléique.

et

$CO^2H-CH = CH-CO^2H$

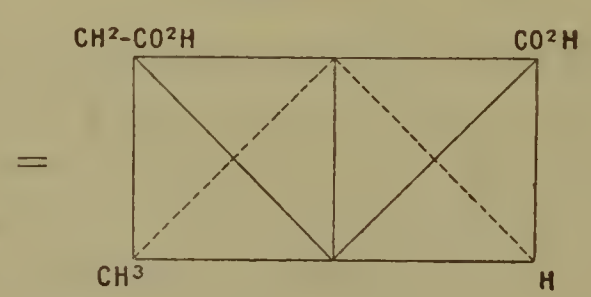


pour l'acide fumarique.

Ce même mode de représentation s'applique à nos deux acides acétiques-crotoniques qui, comme les acides fumarique et maléique, présentent une liaison éthylénique.

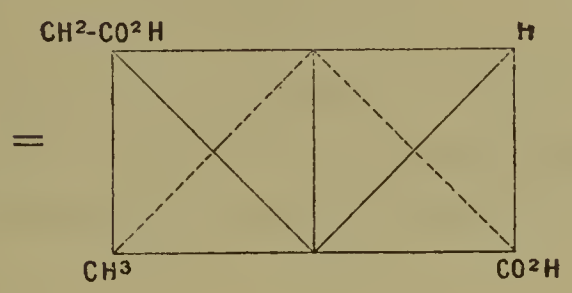
L'acide fondant à 141° serait représenté par la figure

$$\begin{matrix} CO^2H-CH^2 \diagdown & & \diagup CO^2H \\ & C = C & \\ CH^3 \diagup & & \diagdown H \end{matrix}$$



et l'acide fondant à 115°-116° par celle-ci

$$\begin{matrix} CO^2H-CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} H \\ CO^2H \end{matrix}$$



Acétate-crotonate de baryte obtenu avec l'acide fondant à 141°

$$CH^3-C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH^2-CO-O \\ CH\ -CO-O \end{matrix}\!\!>\!\!Ba + 5H^2O.$$

Cet acétate-crotonate de baryte s'obtient en saturant par la baryte l'acide précédent; il se présente sous la forme de cristaux blancs aplatis solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante; il cristallise par refroidissement lent. Il est précipité de sa solution aqueuse par l'alcool.

Il cristallise avec cinq molécules d'eau; en effet, $0^{gr},894$ de ce sel pulvérisé et séché à l'étuve pendant quatre jours à 120° ont perdu $0^{gr},219$, ou, en centièmes, 24,4; la théorie exigerait 24,3.

Dosage du baryum.

Matière desséchée à l'étuve	$0^{gr},675$
SO^4Ba	$0^{gr},564$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6O^4Ba$.
Ba	49	49,1

L'acétate-crotonate de baryte perd difficilement son eau de cristallisation.

Acétate-crotonate de baryte obtenu avec de l'acide fondant à 115°-116°.

Ce sel s'obtient en saturant avec de la baryte pure l'acide β acétique-crotonique fondant à 115°-116°. Il cristallise sous forme d'aiguilles avec 6 molécules d'eau.

	gr
Matière pulvérisée.....	0,3525
Matière séchée à l'étuve à 120°...	0,262
SO^4Ba.....	0,215

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6BaO^4+6H^2O$.
H^2O.....	27,5	27,9
Ba.....	35,8	35,4

Il perd aussi difficilement son eau de cristallisation que le sel de baryte précédent.

Acétate-crotonate de cuivre obtenu avec l'acide fondant à 146°

$$C^6H^6O^4 \quad \text{ou} \quad CH^3-C\begin{matrix} \diagup CH^2-CO \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown CH-CO \diagup \end{matrix}Cu.$$

Pour préparer ce sel, je verse une dissolution de sulfate de cuivre dans une dissolution du premier acétate-crotonate de baryte; du sulfate de baryte se précipite.

Lorsque toute la baryte est précipitée, je filtre pour me débarrasser du sulfate de baryte; le liquide obtenu évaporé donne un produit sirupeux.

En opérant, soit dans le vide, soit au bain-marie, je ne suis pas arrivé à obtenir des cristaux.

Avant de doser le cuivre, j'ai chauffé le sel pendant deux jours dans l'étuve à 120° :

Matière.....	$0^{gr},312$
CuO.....	$0^{gr},1075$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6CuO^4$.
Cu.....	30,6	30,9

En opérant avec le mélange des deux acides, on n'obtient pas non plus de sel de cuivre cristallisé.

Acétate-crotonate d'argent obtenu avec l'acide fondant à 141°

$$C^6H^6Ag^2O^4 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CH^3-C-CH^2-CO-OAg. \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; CH-CO.OAg \end{array}$$

On prépare ce sel en traitant le premier acétate-crotonate de baryte par l'azotate d'argent; un corps blanc gélatineux se précipite; je le débarrasse du liquide qu'il contient en filtrant, et je le lave un grand nombre de fois à l'eau chaude. Je le sèche ensuite dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Comme il est attaquable par la lumière, je recouvre la cloche sous laquelle j'opère de papier gris.

J'ai plusieurs fois dosé l'argent qu'il contenait; j'ai opéré chaque fois sur des échantillons provenant de préparations différentes et j'ai toujours trouvé pour ainsi dire les mêmes nombres. Je donnerai seulement le résultat de trois opérations.

Premier dosage.

Matière.....	$0^{gr},413$
Ag.....	$0^{gr},247$

Deuxième dosage.

Matière	$0^{gr},3755$
Ag	$0^{gr},224$

Troisième dosage.

Matière	$0^{gr},383$
Ag	$0^{gr},229$

ou en centièmes

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^6H^6Ag^2O^4$.
Ag	59,7	59,7	59,6	60,3

Combustion.

	gr
Matière	0,481
H^2O	0,085
CO^2	0,343

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6Ag^2O^4$.
H	1,95	1,7
C	19,53	20,1

L'acétate-crotonate d'argent est très peu soluble dans l'eau; il se décompose très facilement sous l'influence de la chaleur, en donnant des fumées ayant l'odeur d'acide butyrique. En opérant avec le mélange des deux acétates-crotonates de baryte, je suis arrivé au même résultat.

Les trois sels précédents diffèrent complètement par leurs propriétés des sels de même espèce décrits par M. Hantzsch sous le nom d'*homomésaconates* et auxquels il donne la même formule; ainsi, par exemple, son sel de baryte ne cristallise pas, son sel de cuivre est insoluble; ses analyses lui donnent, pour le dernier, pas assez d'argent et trop de carbone.

Acétate-crotonate d'éthyle obtenu avec l'acide fondant à 141°

$$C^{10}H^{16}O^4 \quad \text{ou} \quad CH^3-C\begin{cases} CH^2-CO-OC^2H^5 \\ CH-CO-OC^2H^5 \end{cases}.$$

J'ai obtenu cet éther par deux procédés différents :

1° J'ai traité l'acétate-crotonate d'argent précédent par l'iodure d'éthyle en solution éthérée, et j'ai chauffé le mélange pendant deux heures au réfrigérant ascendant. Il s'est formé de l'iodure d'argent et de l'acétate-crotonate d'éthyle

$$CH^3-C\begin{cases} C-CH^2-CO.OAg \\ CH-CO.OAg \end{cases} + 2C^2H^5I$$

$$= 2AgI + CH^3-C\begin{cases} C-CH^2-CO-OC^2H^5 \\ CH-CO.OC^2H^5 \end{cases}.$$

J'ai filtré pour séparer l'iodure d'argent et j'ai distillé. Après le départ de l'éther, le thermomètre placé dans la vapeur a monté brusquement jusqu'à 240°, et à 260° il n'est plus rien resté dans le ballon.

J'ai rectifié ce que j'avais recueilli entre 240° et 260°; presque tout a passé de 244° à 246°, sous la pression ordinaire; ce liquide redistillé a présenté la même température d'ébullition.

2° J'ai dissous l'acide acétique-crotonique fondant à 141° dans l'alcool absolu, et j'y ai fait passer jusqu'à refus un courant d'acide chlorhydrique sec; j'ai abandonné le tout à lui-même à la température ordinaire pendant deux jours et j'ai distillé; j'ai obtenu le même corps que précédemment.

J'ai fait la combustion et pris la densité de cet éther.

Combustion.

	gr
Matière	0,487
H^2O	0,363
CO^2	1,059

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^4$.
H	8,4	8
C	59,5	60

Densité de vapeur prise à 360° dans l'azote.

Matière	$0^{gr},140$
V	20^{cc}
t	16°
Pression	735^{mm}
Trouvé	6,65
Calculé pour $C^{10}H^{16}O^4$	6,85

L'acétate-crotonate d'éthyle est un liquide incolore, d'une odeur agréable; il distille de 244°-246° sous la pression normale sans décomposition; sa densité à 0° est 1,02. En opérant sur le mélange des deux acides, je suis également arrivé au même résultat.

M. Hantzsch en traitant son éther mésitène-lactone-carbonique par de la potasse en quantité insuffisante pour le saponifier a obtenu un liquide, qui, après plusieurs rectifications, bout de 240° à 242° sous la pression ordinaire; il le considère comme l'éther de son acide homomésaconique, quoique, comme il le dit lui-même, la combustion qu'il en a faite convienne mieux à la formule $C^{12}H^{18}O^5$; il n'a fait sur ce corps aucune expérience.

Acétate-crotonate d'éthyle bibromé

$$C^{10}H^{16}Br^2O^4 \quad \text{ou} \quad CH^3 \begin{cases} CBr-CH^2-CO.OC^2H^5 \\ | \\ CHBr-CO.OC^2H^5 \end{cases}.$$

L'éther acétique-crotonique peut fixer deux atomes de brome, pour donner le composé

$$CH^3-CBr \begin{cases} CH^2-CO.OC^2H^5 \\ CHBr-CO.OC^2H^5 \end{cases}.$$

Pour le préparer, je dissous l'acétate-crotonate d'éthyle précédent dans la benzine, et j'y verse goutte à goutte du brome, en agitant constamment et en ayant soin que la température ne s'élève pas; la liqueur reste incolore, et il n'y a point de dégagement d'acide bromhydrique. Je continue à ajouter du brome goutte à goutte, jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration rougeâtre persistante; j'évapore alors la dissolution, d'abord dans l'air à la température ordinaire et ensuite dans le vide; j'obtiens ainsi un liquide sirupeux, peu coloré.

Combustion.

	gr
Matière	0,243
H^2O	0,1045
CO^2	0,294

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}Br^2O^4$.
H	4,8	4,4
C	33	33,3

Dosage du brome.

Matière	$0^{gr},311$
AgBr	$0^{gr},326$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}Br^2O^4$.
Br	43,9	44,4

L'éther acétique-crotonique bibromé est indistillable, même dans le vide.

D'après ce qui précède, je dois conclure que l'éther mésitène-lactone-carbonique et le carbacétyle-acétate d'éthyle sont deux corps différents.

Action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acétylacétate de méthyle.

L'acide chlorhydrique sec agit sur l'acétylacétate de méthyle, comme sur l'éther acétylacétique, pour donner le carbacétylacétate de méthyle.

Carbacétylacétate de méthyle

$$C^7H^8O^3 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CH^3-C-CH^2-CO.OCH^3. \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH-CO \end{array}$$

Je prépare ce corps en suivant pas à pas la marche qui donne l'éther carbacétylacétique. J'obtiens ainsi un corps qui distille à 188° sous une pression de 30^{mm}. Son point de fusion est plus élevé que son homologue. Il se présente sous la forme de belles aiguilles, fondant à 76°. Il est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Combustion.

	gr
Matière	0,382
H^2O	0,200
CO^2	0,735

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^8O^3$.
H	5,77	5,71
C	59,5	60

Avec l'eau de baryte, il se comporte exactement comme l'éther carbacétylacétique, en donnant de l'alcool méthylique et des acétates-crotonates de baryte. J'isole l'alcool méthylique en opérant comme je l'ai fait pour l'alcool éthylique, et je le caractérise de la même manière.

Les acétates-crotonates de baryte traités par le nitrate d'argent précipitent des acétates-crotonates d'argent.

Dosage de l'argent.

Matière	$0^{gr},271$
Ag	$0^{gr},162$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6O^4Ag^2$.
Ag	59,77	60,3

Les acétates-crotonates de baryte traités par de l'acide sulfurique molécule à molécule donnent les acides acétiques-crotoniques.

Action de l'anhydride acétique sur l'éther acétylacétique.

J'ai montré (¹) que l'anhydride acétique en tubes scellés à 170° réagit de la même manière que l'acide chlorhydrique sec sur un mélange d'acétylacétone et d'aldéhyde à la température ordinaire; j'ai voulu voir s'il en serait de même avec l'éther acétylacétique. J'ai chauffé un mélange d'acétylacétate d'éthyle et d'anhydride acétique en excès en tubes scellés à 200° pendant huit heures. J'ai constaté en ouvrant les tubes qu'il ne se dégageait aucun gaz; leur contenu, soumis à la distillation, a donné de l'acide acétique, de l'anhydride acétique, de l'éther acétylacétique non attaqué et des cristaux qui ont le point de fusion et la composition centésimale de l'acide déhydracétique.

Combustion.

	gr
Matière	0,264
H^2O	0,119
CO^2	0,550

(¹) *Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. III, p. 74, et t. IV, p. 610.

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^8O^4$.
H	5	4,7
C	56,8	57,1

Ne pensant pas que cette réaction ait été signalée, je crois bon de la noter en passant; le rendement est environ de 20 pour 100 en poids d'éther acétylacétique pris comme point de départ.

CONCLUSIONS.

Dans la première partie de mon travail, j'ai :

1° Établi l'existence de deux éthers acétylacétiques monochlorés, préparé pur l'éther acétylacétique monochloré γ, obtenu leurs dérivés imidés;

2° Préparé les éthers acétylacétiques monoiodés α et γ;

3° Différencié les deux éthers acétylacétiques bichlorés $CHCl^2$-CO-CH^2CO-OC^2H^5 et CH^3-CO-CCl^2-CO.OC^2H^5, qu'on avait jusqu'alors confondus; préparé pur le premier et étudié l'action que l'ammoniaque sèche exerce sur eux;

4° Démontré que M. Mewes n'avait obtenu qu'un mélange de deux des isomères possibles de l'éther acétylacétique trichloré, préparé purs ces deux corps; je les ai différenciés;

5° Obtenu deux éthers acétylacétiques tétrachlorés, un éther acétylacétique pentachloré, un éther acétylacétique heptachloré, un éther acétylacétique octochloré et un éther acétylacétique neuf fois chloré;

6° Donné un mode de préparation des acétones trichlorées et tétrachlorées, et de l'acétone pentachlorée;

7° Montré que le chlore agit sur l'acétylacétate de méthyle comme sur l'éther acétylacétique, et préparé quelques dérivés chlorés de ce corps;

8° Vu que le chlore n'agit pas sur l'éther acétylacétique, comme le fait le chlorure de sulfuryle; que le chlore se met à des places différentes dans la molécule suivant qu'on emploie l'un ou l'autre de ces réactifs.

Dans la seconde partie de mon travail, j'ai :

1° Différencié l'éther carbacétylacétique de l'éther mésitène-lactone-carbonique;

2° Fait l'étude du premier composé, qui n'avait pas été entreprise;

3° Préparé l'éther carbacétylacétique monochloré, trichloré et monobromé;

4° Obtenu un corps nouveau, en faisant réagir la phénylhydrazine sur l'éther carbacétylacétique;

5° Combiné le carbacétylacétate d'éthyle avec le bichlorure de mercure;

6° Montré l'existence de deux acides stéréochimiquement isomériques et dont j'ai établi les formules de constitution;

7° Préparé les sels de baryte, de cuivre et d'argent, et l'éther éthylique de celui qui fond à 141° et le sel de baryte du second;

8° Obtenu pour la première fois le carbacétylacétate de méthyle;

9° Enfin j'ai donné un mode de production nouveau de l'acide déhydracétique.

J'ai été constamment guidé dans mon travail par MM. Ch. Friedel et A. Combes. Qu'ils veuillent bien me permettre de leur en exprimer de nouveau ici toute ma reconnaissance.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXYDE DE CARBONE;

PAR M. BERTHELOT.

L'oxyde de carbone subsiste jusqu'aux températures les plus élevées; sa densité gazeuse et sa chaleur spécifique demeurent sensiblement identique à celles de l'azote, jusque vers 4000°, d'après les expériences sur les mélanges gazeux explosifs (1). Cependant, ce composé si stable donne lieu à des indices de décomposition, avec production de traces de charbon et d'acide carbonique, à des températures beaucoup plus basses, telles que le rouge vif, d'après H. Sainte-Claire Deville, et même le rouge sombre, suivant mes anciennes observations. Ces phénomènes sont-ils dus à une dissociation véritable, comme on l'a pensé jusqu'ici? une quantité constante d'oxygène étant unie au carbone en deux proportions différentes et tendant à se séparer successivement, suivant l'équation de dissociation

$$O^2C^2 = O^2C + C.$$

Mais il paraît difficile de comprendre comment une semblable tension de dissociation, — déjà sensible vers 600° à 700°, — au lieu de s'accroître rapidement avec la température, suivant la loi générale de cet ordre de phénomènes, demeurerait toujours excessivement faible, jusque vers 3000° ou 4000°.

L'apparition directe du charbon, dans une dissociation supposée accomplie à une température relativement peu élevée, doit augmenter encore les doutes, si l'on se rappelle

---

(1) *Sur la chaleur spécifique des éléments gazeux à de très hautes températures,* par MM. Berthelot et Vieille (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. IV, p. 67; 1885).

que le charbon n'est point le véritable élément carbone, mais seulement un polymère plus ou moins élevé de cet élément, ainsi que je l'ai montré d'ailleurs [1] : aussi le charbon n'apparaît-il jamais comme produit *direct* des décompositions accomplies à basse température.

Ce sont là des questions fort importantes pour la discussion des théories thermodynamiques de la Chimie.

Ces faits et ces considérations m'ont engagé à étudier de plus près l'action de la chaleur sur l'oxyde de carbone. J'ai reconnu que, si l'on soumet ce gaz à des températures de plus en plus abaissées, il arrive un degré tel que l'acide carbonique continue à se manifester, précisément comme à une température plus haute, mais sans qu'il apparaisse la moindre trace de charbon.

Le phénomène est très sensible dans des tubes de verre dur, desséchés rigoureusement, remplis d'oxyde de carbone tout à fait pur, scellés à la lampe, puis maintenus pendant une heure ou deux à une température voisine de 500° à 550°, c'est-à-dire voisine de celle du ramollissement du verre. J'ai répété un grand nombre de fois l'expérience avec des soins minutieux, afin d'exclure absolument la moindre trace d'air et d'humidité.

Voici quelques renseignements sur la marche de l'expérience.

Soit d'abord le gaz.

L'oxyde de carbone était tiré par ébullition d'une solution saturée de ce gaz dans le chlorure cuivreux acide, solution préparée elle-même au moyen de l'oxyde de carbone déjà dissous dans une première liqueur semblable. Cet oxyde de carbone, retiré par ébullition de ses solutions cuivreuses, était purifié d'abord par la potasse liquide, puis par la potasse solide, lavé ensuite dans le

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 137. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 476; 1866.

protochlorure de chrome, pour éliminer les dernières traces d'oxygène, enfin desséché rigoureusement, au moyen de l'acide sulfurique et de la potasse fondue.

On faisait passer dans les tubes d'abord de l'azote pur, puis l'oxyde de carbone, purifié ainsi qu'il vient d'être dit.

Parlons maintenant du tube destiné à renfermer le gaz.

On prend un tube de verre très dur, soigneusement nettoyé. On l'étrangle à ses deux extrémités, de façon à obtenir deux parties effilées, comprises entre des portions plus larges, en forme d'entonnoirs, et on le dessèche en le chauffant fortement et le laissant refroidir sous une cloche, à côté de l'acide sulfurique. On l'en extrait, au moment même de la mise en œuvre.

Un tampon d'amiante sec, interposé à l'entrée du tube, arrête toute trace de poussière ou de corps solide, susceptible d'être entraîné dans le courant gazeux.

On dispose, à la suite l'un de l'autre, deux tubes de ce genre, dont l'un est destiné à servir de témoin.

On les chauffe d'abord dans un courant d'azote pur et sec, vers 400° à 500°, pour les dessécher plus sûrement et on laisse refroidir dans le courant d'azote. Puis on fait passer l'oxyde de carbone pur et sec (*voir* plus haut), et l'on recueille au delà des tubes les gaz dégagés, sur une petite cuve à mercure, desséchée avec soin.

On fait marcher l'oxyde de carbone assez longtemps pour déplacer entièrement l'azote, avec lequel on avait probablement déplacé l'air tout d'abord.

Dans les expériences, on a pris soin de vérifier :

1° Que le gaz recueilli sur la cuve à mercure, après avoir traversé les tubes, mais avant tout chauffage, et pris sous un volume de 50^{cc}, était entièrement absorbable par le chlorure cuivreux acide, sauf une bulle insensible ;

2° Qu'il n'exerçait aucune action sur l'eau de chaux,

même sur une seule goutte, que l'on faisait arriver avec précaution vers le centre de la surface du mercure, dans l'intérieur de l'éprouvette : ce résultat démontre l'absence de l'acide carbonique, et prouve la pureté de l'oxyde de carbone;

3° Que ce gaz ne communiquait aucune teinte, même légère et momentanée, au réactif cuivreux, ce qui y démontre l'absence d'oxygène;

4° Qu'il ne diminuait pas de volume par l'action de l'acide sulfurique concentré et qu'il ne développait pas de fumées sensibles par l'action du fluorure de bore; ce qui y démontre l'absence de la vapeur d'eau.

Il résulte de ces vérifications que les tubes de verre, à extrémités étranglées en forme d'entonnoir, ont été réellement remplis avec de l'oxyde de carbone pur, exempt de toute trace d'acide carbonique et de vapeur d'eau.

Quand le gaz recueilli au delà a été ainsi reconnu pur, on scelle les deux tubes consécutifs, en fondant à la lampe leurs extrémités étranglées en avant de l'entonnoir, et sans que leur contenu soit jamais en contact, même momentané, avec l'air ambiant.

L'un des deux tubes est alors entouré d'une toile métallique, déposé sur un lit d'amiante et chauffé sur une grille à gaz, aussi fortement qu'il est possible sans le fondre. Avec un peu d'exercice, on atteint ainsi le terme où le verre ramolli se moule sur la toile métallique et prend l'empreinte de son réseau, sans cependant se souffler, ni même adhérer trop fortement au métal. Ce terme est voisin de 550°, d'après les mesures que j'ai prises avec un thermomètre à air.

L'expérience terminée, le tube refroidi est transporté sur la cuve à mercure. On en rompt les pointes sous une éprouvette, où l'on recueille le gaz intérieur. Le volume de ce gaz était de 50^{cc} à 60^{cc}, dans mes essais. On l'a analysé

comparativement avec celui du second tube, pris comme témoin, rempli exactement dans les mêmes circonstances, mais non chauffé.

En opérant dans ces conditions, l'oxyde de carbone m'a fourni constamment de l'acide carbonique : la dose formée est faible : $\frac{3}{1000}$ à $\frac{4}{1000}$ environ, d'après dosages effectués au moyen de l'eau de chaux. L'expérience a été répétée six fois, en en variant légèrement les conditions, mais toujours avec un résultat pareil.

Ce résultat est le même que celui que l'on observe en faisant passer très lentement un courant d'oxyde de carbone pur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. On a soin, dans ce dernier cas, d'enrouler autour des deux extrémités du tube en porcelaine un tube de plomb de faible diamètre, en forme de spirale à tours serrés ; on le fait traverser par un courant continu d'eau froide, pendant toute la durée de l'expérience : précaution qui a pour résultat de préserver les bouchons de toute altération par la chaleur.

On obtient ainsi en définitive quelques millièmes d'acide carbonique, précisément comme dans les tubes de verre scellés.

A ce point de vue, la réaction, je le répète, est la même; la proportion d'oxyde de carbone décomposée variant peu, soit vers 550°, soit au rouge sombre, soit au rouge vif. Mais voici une différence capitale : au rouge vif, et même au rouge modéré, il se dépose, vers les extrémités des tubes de porcelaine chauffés, deux anneaux de charbon très visibles. Tandis que vers 500° à 550°, en opérant dans des tubes de verre dur, une dose comparable d'acide carbonique étant formée, il a été impossible au contraire d'observer la moindre trace de charbon [1].

C'est là une circonstance fondamentale. En effet, elle

---

[1] Le verre, d'ailleurs, n'est pas attaqué à l'intérieur des tubes.

exclut l'idée d'une dissociation directe de l'oxyde de carbone. L'acide carbonique ne saurait résulter ici que d'une décomposition proprement dite; c'est-à-dire d'une condensation moléculaire, avec formation d'un produit complémentaire, stable vers 550°, mais susceptible de se décomposer au rouge en déposant du charbon.

C'est en vertu du même mécanisme que l'acide carbonique est formé aux dépens de l'oxyde de carbone par l'action de l'effluve; action comparable sous bien des rapports à celle de la chaleur, dont elle se distingue surtout par sa durée excessivement courte (1). Or l'effluve condense plusieurs molécules d'oxyde de carbone, en donnant lieu à la fois à de l'acide carbonique et à des sous-oxydes, par exemple

$$5CO = C^4O^3 + CO^2.$$

Ces sous-oxydes dérivent sans doute d'une polymérisation initiale de l'oxyde de carbone, qui est un anhydride formique, composé incomplet et dès lors très apte à éprouver de semblables condensations (2).

En opérant par l'action de la chaleur, vers 500° à 550°, la dose d'acide carbonique est faible et il ne m'a pas été possible d'isoler le sous-oxyde complémentaire, soit en refroidissant les pointes des tubes, soit autrement; sans doute parce qu'il se trouve, à l'état de gaz ou de vapeur, noyé dans l'excès d'oxyde de carbone.

Mais l'apparition même de l'acide carbonique, à dose comparable, soit au rouge, soit à 550°, tantôt avec production de charbon, tantôt sans dépôt de cet élément, ne laisse guère de doute sur le mécanisme même de la dé-

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 381. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 72.

(2) Voir à cet égard la *Théorie de la polymérie*, dans ma *Leçon sur l'isomérie*, professée devant la Société chimique de Paris le 27 avril 1863, p. 19.

composition. Ce n'est pas une dissociation simple ; mais la décomposition doit être précédée par une polymérisation, le produit condensé se séparant aussitôt en acide carbonique et sous-oxydes. Entre ces composés, on conçoit d'ailleurs l'existence d'une dissociation complexe, où intervient l'oxyde de carbone et qui limite la transformation. On aurait en général

$$nCO = C^n O^n,$$
$$C^n O^n = C^{n-1} O^{n-2} + CO^2.$$

Le plus simple de ces sous-oxydes répondrait à l'acétylène, soit C^2O en atomes ($C^4 O^2$ en équivalents) et il serait probablement gazeux.

Le mécanisme de cette transformation singulière rentrerait, dès lors, dans les mêmes lois que les polymérisations et décompositions pyrogénées des carbures d'hydrogène [1].

SUR UNE RÉACTION DE L'OXYDE DE CARBONE ;

PAR M. BERTHELOT.

Dans le cours des recherches précédentes, j'ai observé une réaction caractéristique de l'oxyde de carbone et qu'il me paraît utile de signaler : ce gaz réduit l'azotate d'argent ammoniacal.

On prépare le réactif, en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque diluée à une solution étendue d'azotate d'argent, jusqu'à la limite où le précipité formé d'abord se redissout entièrement, mais sans aller plus loin.

Si l'on fait passer dans cette liqueur quelques bulles

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 132.

d'oxyde de carbone, elle ne tarde pas à brunir, même à froid; à l'ébullition, elle donne lieu aussitôt à un très abondant précipité noir. La réaction a lieu également avec une solution aqueuse d'oxyde de carbone. Elle est extrêmement sensible et s'effectue même en présence d'une grande quantité d'air. Elle pourra dès lors servir à reconnaître la présence d'une trace d'oxyde de carbone dans une atmosphère gazeuse, pourvu qu'il n'y ait point d'autre substance réductrice.

La réaction est d'autant plus digne d'intérêt que les formiates alcalins ne réduisent pas l'azotate d'argent ammoniacal et que l'hydrogène pur ne le réduit pas davantage; du moins lorsqu'il a été lavé avec soin dans une solution de permanganate de potasse, afin de le débarrasser de toute trace de gaz réducteurs.

Cette réaction fournit un nouveau rapprochement entre l'oxyde de carbone et les aldéhydes, composés incomplets, du même ordre à certains égards et qui réduisent pareillement le nitrate d'argent ammoniacal. On sait qu'une réaction analogue a été utilisée pour l'argenture du verre.

SUR L'ABSORPTION DE L'OXYDE DE CARBONE PAR LA TERRE;

PAR M. BERTHELOT.

On a observé qu'après une explosion il est dangereux de pénétrer aussitôt dans les galeries ou chambres de mine, et même dans les cavités creusées par les explosions des gros obus; des cas d'asphyxie ont été signalés plus d'une fois. Ils sont particulièrement à redouter avec les nouveaux explosifs, dégageant de grandes quantités d'oxyde de carbone, tels que le coton-poudre comprimé ou la mélinite.

C'est en effet l'oxyde de carbone, en raison de son caractère inodore et de ses propriétés vénéneuses si actives, qui a été cause de la plupart des accidents observés dans des milieux assez riches en oxygène pour que les flammes y brûlassent aisément, et où l'air paraissait devenu respirable à la suite d'une première ventilation. Les témoins ont été portés à les attribuer à quelque propriété spécifique, en vertu de laquelle la terre retiendrait l'oxyde de carbone avec plus d'obstination que les autres gaz. Ayant été consulté sur cette question, il y a quelque temps, j'ai fait des expériences précises pour l'éclaircir.

J'ai pris une terre argileuse, que j'ai laissée se dessécher à l'air libre, ce qui y a laissé seulement 2 centièmes d'eau (volatisable à 110°), et j'ai déterminé d'abord quelle dose d'un gaz inerte, tel que l'air, elle était susceptible d'emprisonner, à la pression et à la température ordinaires : ceci revient à en déterminer la densité absolue, au moyen du voluménomètre, densité que j'ai trouvée égale à 2,601 pour mon échantillon. La densité apparente était seulement 1,157. Elle varie d'ailleurs, suivant le tassement et le degré d'ameublissement. En admettant le chiffre ci-dessus, on voit qu'un mètre cube de cette terre renfermait 559^{lit} d'air.

J'ai placé dans un ballon un certain poids (220^{gr}) de cette terre, et j'y ai fait le vide à l'aide d'une trompe à mercure.

Le volume de l'air, extrait à froid (21°) de la capacité (1) qui contenait cette terre, a été trouvé égal à

$$149^{cc},2 \text{ (à } 21^\circ,\ h = 0^m,743).$$

En portant le ballon à 100°, on en a extrait encore $0^{cc},3$ de gaz (2).

---

(1) Capacité dont 85^{cc} seulement étaient occupés par la terre.

(2) Renfermant un peu d'acide carbonique.

Le même poids de la même terre, non chauffée, a été introduit ensuite dans le même ballon. On en a extrait l'air, à froid, à l'aide de la trompe à mercure; puis on y a fait pénétrer de l'oxyde de carbone pur, sous une pression supérieure de quelques millimètres à la pression atmosphérique. Au bout d'une heure de contact, on a établi l'égalité de pression avec l'atmosphère, refermé l'appareil, puis extrait l'oxyde de carbone.

On a extrait, à 21°,

$$149^{cc},0 \text{ (à } 21^{\circ}, h = 0^{m},743) \text{ d'oxyde de carbone,}$$

dont la pureté a été vérifiée. On a porté ensuite la terre à 100°, ce qui a fourni encore $0^{cc},3$ de gaz.

D'après ces chiffres, le volume d'oxyde de carbone, emprisonné par la terre et restitué par elle est sensiblement identique au volume de l'air emprisonné par la terre et restitué par elle; c'est-à-dire que la terre imprégnée d'oxyde de carbone, par l'effet d'une explosion, ne le retient pas en vertu d'une action spécifique propre à ce gaz.

On ne connaît pas, d'ailleurs, de réactif capable d'absorber rapidement et à froid l'oxyde de carbone renfermé en petite quantité dans un grand volume d'air, comme on pourrait le faire pour l'hydrogène sulfuré, par exemple. Mais une ventilation convenable l'éliminera, pourvu qu'elle soit assez prolongée pour enlever entièrement un tel gaz, dont les moindres traces sont dangereuses à respirer.

SUR L'ACÉTYLÈNE CONDENSÉ PAR L'EFFLUVE;

PAR M. BERTHELOT.

Ayant eu occasion de condenser un certain volume d'acétylène pur au moyen de l'effluve, j'ai observé que le

produit abandonné au contact de l'air, à la surface même des tubes condenseurs, pendant quelques semaines, absorbe des doses considérables d'oxygène, ainsi que M. Schützenberger l'a également observé : soit plus du quart de son poids, dans mon expérience. La matière oxydée se laisse détacher aisément du verre, sous la forme de pellicules jaunes, et à la façon d'un vernis résineux.

Cette substance a continué à s'altérer spontanément dans le flacon où je l'avais placée, en déposant sur les parois, *à distance*, à la façon d'une vapeur, une matière charbonneuse, formée sans doute aux dépens d'un produit volatil lentement émis.

Soumise à la distillation sèche, cette substance éprouve une décomposition brusque et comme explosive, d'apparence exothermique, en laissant un charbon abondant et en dégageant une très grande quantité d'eau, mélangée avec un acide (acide acétique impur, d'après l'odeur développée par la réaction d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique) et avec des liquides acétoniques, à odeur de caramel et semblables, sinon identiques, à ceux que produisent le sucre ou l'acide tartrique. Il n'y avait ni benzine, ni furfurol.

La distillation en présence de la chaux sodée a fourni des produits plus simples et surtout de l'acétone.

Ces observations montrent que la condensation de l'acétylène opérée par l'effluve est d'un caractère tout différent de celle qui est accomplie sous l'influence de la chaleur (non au rouge, comme on le dit quelquefois par erreur, mais vers 400° à 500°).

En effet, la polymérisation pyrogénée de l'acétylène produit surtout de la benzine; mais elle a lieu avec une perte d'énergie très considérable ($+171^{Cal}$), ce qui explique la grande stabilité du produit. Au contraire, les produits condensés à froid sous l'influence de l'effluve retiennent une dose d'énergie bien plus forte ; comme l'atteste le caractère explosif, c'est-à-dire exothermique,

de leur décomposition. Dès lors, ils sont beaucoup moins stables et plus voisins de la molécule de l'acétylène par leur constitution; l'acide acétique et ses dérivés s'y manifestant, précisément comme je l'ai déjà observé autrefois dans l'oxydation spontanée de l'acétylène à froid, en présence de l'eau et de l'oxygène. C'est aussi en raison de cet excès d'énergie que l'acétylène condensé se présente comme un corps éminemment oxydable dans les expériences présentes.

SUR LA RÉPARTITION DU SEL MARIN SUIVANT LES ALTITUDES;

PAR M. A. MÜNTZ.

Le sel marin paraît jouer dans l'organisme animal un rôle important; il intervient surtout dans les phénomènes de la digestion, par l'acide chlorhydrique qui se trouve à l'état libre ou faiblement combiné dans le suc gastrique.

Les aliments apportent avec eux une certaine quantité de sel; mais l'homme et les animaux domestiques en absorbent encore en nature des quantités considérables.

Les herbivores en sont particulièrement friands et semblent bien se trouver de celui qu'on leur donne en plus de ce qui existe naturellement dans les fourrages.

C'est une pratique recommandable et assez fréquente d'en donner à l'étable. L'état des animaux, leur appétence pour les fourrages, la production du lait et de la viande, montrent qu'il y a intérêt à distribuer largement le sel.

Les animaux de la ferme mangent le sel et les aliments salés avec un plaisir visible; mais ils sont loin d'y mettre l'avidité qu'on constate chez ceux des pâturages alpestres. Là, la distribution du sel devient une nécessité; les bergers

de la montagne en donnent régulièrement à leurs troupeaux, qui souffrent quand ils en sont privés, et qu'on a l'habitude de rassembler et de conduire d'un lieu à un autre en mettant à profit leur goût pour le sel. Aussi les bergers portent-ils toujours un sachet qui en est rempli.

C'est une croyance très répandue que les animaux des pâturages alpestres *sentent* le sel et suivent les personnes qui en ont dans leur poche. Pour vérifier si, en réalité, ils le perçoivent par l'odorat, j'ai présenté à des moutons paissant sur les flancs du pic du Midi, entre 2300^{m} et 2700^{m} d'altitude, des cornets en papier de journal fermés, remplis les uns de terre, les autres de sel gris; tous les moutons sont restés indifférents devant les cornets de terre; 9 sur 14 se sont jetés sur les cornets de sel, les ont déchirés et en ont dévoré le contenu. Il semble donc qu'un grand nombre de ces animaux aient la faculté de sentir le sel par l'odorat.

En examinant les conditions de milieu dans lesquelles vivent les animaux des régions alpestres, j'ai été amené à rechercher si les fourrages qu'ils consomment et les eaux qu'ils boivent ne contiennent qu'une quantité de sel insuffisante pour les besoins de l'organisme, ce qui expliquerait leur avidité pour ce produit.

Le sel est apporté aux continents par les mers; les poussières d'eaux marines, emportées par les vents, flottent dans l'atmosphère; on en constate la présence non seulement sur le littoral, mais aussi dans l'intérieur des continents. Les pluies qui tombent ramènent ces poussières au sol et sont la véritable source à laquelle les plantes empruntent les chlorures qu'elles renferment.

Si les eaux météoriques n'apportaient pas de sel, ce dernier disparaîtrait rapidement du sol avec les eaux de drainage, et les fourrages en seraient dépourvus.

La proportion de chlorures dans l'eau de pluie, très élevée au voisinage de la mer, diminue à mesure qu'on

s'en éloigne; mais elle reste plus que suffisante pour fournir aux récoltes le sel marin qu'elles renferment.

Les déterminations faites par Isidore Pierre, dans le voisinage de Caen, ont donné une moyenne de $37^{kg},5$ de chlorure de sodium apporté annuellement à un hectare de terre par les eaux pluviales. Celles plus récentes de MM. Lawes, Gilbert et Warington à Rothamsted donnent plus de 27^{kg}; celles de M. Bellucci en Italie, à 120^{km} de la mer, en donnent $45^{kg},5$; les analyses des eaux pluviales que j'ai recueillies à Joinville-le-Pont conduisent à des résultats peu différents de ces derniers.

D'après Isidore Pierre, les quantités de chlorure de sodium enlevées par les récoltes sur un hectare atteignent rarement 15^{kg}. Les fourrages qui en exportent le plus sont les foins des prairies naturelles. En admettant pour ceux-ci une teneur moyenne de 0,5 pour 100 de chlorure, chiffre que nous ont donné de nombreuses analyses, nous voyons qu'une production de 6000^{kg} de fourrage sec par hectare et par an exporte 30^{kg} de sel marin.

Il y a donc dans les eaux de pluie de quoi fournir la quantité que les plantes les plus riches en sel contiennent normalement. L'excédent est enlevé par les eaux de drainage, parce que le sol n'a pas de pouvoir absorbant pour le chlorure de sodium; aussi ces eaux en renferment-elles de notables proportions.

Mais le sel ne paraît pas indispensable à la production végétale; les plantes peuvent se développer en son absence et sans que les rendements des récoltes soient amoindris. Les animaux qui consomment les fourrages très pauvres en sel souffrent seuls de cette insuffisance, qu'il est, d'ailleurs, facile de corriger.

Les poussières salines sont-elles uniformément répandues dans l'atmosphère, ou sont-elles concentrées dans les parties basses en vertu de leur pesanteur, comme le sont les corpuscules organisés, les particules de nitrate d'ammo-

niaque, etc., et, par suite, les eaux qui tombent aux grandes altitudes, traversant un air moins chargé de ces poussières salines, sont-elles aussi plus pauvres en sel?

Pour répondre à cette question, j'ai déterminé la proportion de chlore dans les pluies et les neiges tombées au sommet du pic du Midi, à 2877^{m} d'altitude, comparativement avec des pluies recueillies dans les plaines, en choisissant deux stations présentant sensiblement le même éloignement de la mer et soumises généralement à l'influence des mêmes vents dominants.

Pluies et neiges recueillies au pic du Midi en 1890.

	Chlorure de sodium par litre.
	mgr
Pluie du 2 août, orage court et rapide venant du Sud-Ouest	0,03
Pluie, nuit du 8 au 9 août, orage violent	0,81
Neige, 10 août	0,20
» nuit du 13 au 14 août	0,20
» 29 août à la suite d'un orage	0,20
Pluies du 15 août au 1er septembre, réunies	0,81
Pluies et neiges, du 15 sept. au 28 sept., réunies	0,20
Moyenne des pluies et des neiges	0,34

Pluies recueillies dans les plaines.

		mgr
Bergerac (Dordogne)	Pluies du 15 août au 1er sept., réunies	2,91
	Pluies du 15 sept. au 1er oct., réunies	2,10
	Moyenne	2,50
		mgr
Joinville-le-Pont (Seine)	Pluies du 1er au 15 septembre, réunies	16,00
	» du 15 sept. au 1er oct. réunies	3,90
	» du 1er au 15 octobre, réunies	2,70
	» du 15 au 31 octobre, réunies	7,70
	Moyenne	7,60

MM. Lawes, Gilbert et Warington ont trouvé à Rothamsted, pour une période de six ans, une moyenne de $3^{mgr},18$.

Ces chiffres montrent que les eaux météoriques recueillies à une grande altitude contiennent beaucoup moins de chlorure que celles qu'on recueille dans les plaines et que le sel marin se trouve concentré dans les couches inférieures de l'atmosphère.

Pour mettre en relief la différence qui existe entre les quantités de sel apportées aux plantes, suivant qu'elles se trouvent dans les plaines ou sur les hautes montagnes, j'ai recueilli la totalité des pluies, tombées pendant une même période, dans les trois stations que je viens ds citer.

		Par hectare.	
		Eau tombée en mètres cubes.	Chlorure de sodium en kilogr.
Pic du Midi.	Du 15 août au 1er sept.	668,7	0,254
	Du 1er au 15 sept....	0,0	0,000
	Du 15 au 28 septembre	182,7	0,064
	Total.....	851,4	0,318
Bergerac	Du 15 août au 1er sept.	528,0	1,531
	Du 1er au 15 sept.....	0,0	0,000
	Du 15 au 30 sept.....	238,0	0,500
	Total.....	766,0	2,031

Si nous considérons la période du 15 août au 30 septembre, nous voyons que, dans le même temps, les quantités de sel apportées par les eaux pluviales à la surface d'un hectare sont très différentes pour la station de la montagne et celle de la plaine, et considérablement plus élevées pour cette dernière.

A Joinville-le-Pont, les proportions de chlorures amenées au sol par les pluies ont été plus considérables.

		Par hectare.	
		Eau tombée en mètres cubes.	Chlorure de sodium en kilogr.
Joinville-le-Pont.	Du 1er au 15 septembre.	34,0	0,544
	Du 15 sept. au 1er oct...	445,0	1,736
	Du 1er au 15 octobre...	64,0	0,146
	Du 15 au 31 octobre...	220,0	1,694

On doit s'attendre, d'après ces chiffres, à trouver les eaux des torrents alpestres beaucoup moins riches en chlore que les eaux coulant dans les plaines. Il en est ainsi, comme le montrent les résultats suivants :

Eaux courantes des montagnes.

	Chlorure de sodium par litre.
	mgr
Ruisseau des Cabanes de Toue, altitude 2100m....	1,3
Torrent sortant du Cirque de Gavarnie, alt. 1500m.	0,5

Eaux courantes des plaines (d'après les analyses de M. H. Sainte-Claire Deville).

	Chlorure de sodium par litre.
	mgr
Eau de la Loire prise à Orléans.....	4,79
Eau de la Garonne prise à Toulouse.....	3,14
Eau de la Seine prise en amont de Paris.....	12,21

Les plantes qui vivent sur les hautes montagnes ont donc à leur disposition de bien moindres quantités de chlorure de sodium, et il était à présumer qu'elles en contiendraient moins dans leurs tissus. Pour vérifier ce fait, j'ai examiné diverses plantes prélevées, les unes sur les montagnes des Pyrénées, les autres dans la vallée de la Dordogne, à une distance sensiblement égale de la mer, les deux stations se trouvant placées sous l'influence des mêmes vents dominants.

Voici les résultats des dosages de chlore, exprimé en chlorure de sodium, contenu dans les plantes séchées à 100°.

	Chlorure de sodium pour 100.	
	Pyrénées.	Dordogne.
	gr	gr
Foin de graminées (moyenne).....	0,254	1,017
Trèfle blanc des prés.....	0,285	0,509
Serpolet.....	0,145	0,238
Paille de seigle.....	0,054	0,127

Les plantes de la montagne sont donc sensiblement moins riches que celles des plaines, mais la différence est moins grande qu'on eût pu le penser ; les premières utilisent donc à un plus haut degré le sel que les agents naturels mettent à leur disposition avec plus de parcimonie.

La rareté du sel marin dans les plantes fourragères des montagnes et dans les eaux des torrents peut expliquer l'avidité que montrent les animaux des pâturages alpestres pour le sel marin et fait penser que c'est un besoin réel qu'ils cherchent à satisfaire.

Malgré la distribution du sel faite d'une façon aussi régulière que le permet la dispersion des animaux dans les pâturages, j'ai pu constater que les liquides de leur organisme contiennent de moindres quantités de chlorure.

	Chlorure de sodium par litre.
	gr
Lait de vaches paissant aux Cabanes de Toue (entre 2000^{m} et 2200^{m} d'altitude).....	1,054
Lait de vaches paissant sur les pâturages de Gavarnie (1500^{m} d'altitude).....	1,113
Lait de vaches paissant dans les plaines (moyenne) (Péligot).....	1,350

Il en est de même pour le sang.

	Chlorure de sodium par litre.
	gr
Sang de moutons paissant sur les flancs du pic du Midi (moyenne)	0,476
Sang de moutons paissant dans les plaines (moyenne)	0,610
Sang de lapins vivant au sommet du pic du Midi (moyenne)	0,397
Sang de lapins vivant dans les plaines (moyenne)	0,470

La nécessité de la distribution de sel marin aux animaux qui vivent dans les régions alpestres, où il n'est apporté qu'en très minime quantité par les pluies, se trouve expliquée par les observations que je viens de résumer.

SUR LA PROPAGATION ANOMALE DES ONDES [1];

PAR M. GOUY.

PRÉLIMINAIRES.

L'objet principal de ce travail est l'étude d'une propriété nouvelle des ondes lumineuses qui peut se formuler ainsi :

Considérons un faisceau de rayons homogènes; soient S et S′ deux surfaces d'ondes, l leur distance comptée sur une normale commune, et $f(t)$ le mouvement vibratoire sur la surface S; on admet généralement que le mouvement vibratoire sur S′ est, à l'amplitude près, $f\left(t-\frac{l}{a}\right)$, en désignant par a une constante qui est la vitesse de propagation des ondes considérées.

Nous montrerons, par la théorie et par des expériences d'interférences, que cette loi est en défaut lorsque les ondes, entre S et S′, passent par un foyer ou par une ligne focale, et que, dans le premier cas, il faut retrancher $\frac{\lambda}{2}$ à la longueur l et, dans le second cas, $\frac{\lambda}{4}$ [2]. Tout se passe donc comme si les ondes, au voisinage du foyer ou de la ligne focale, se propageaient avec une vitesse plus grande, de manière à gagner ainsi une avance de $\frac{\lambda}{2}$ ou de $\frac{\lambda}{4}$ sur un mobile qui se déplacerait sur la normale commune avec la vitesse a.

Ces phénomènes sont surtout intéressants en ce qu'ils nous obligent à examiner de plus près la question de la propagation des ondes dans un milieu sans dispersion, ou

(1) *Comptes rendus*, 16 juin, 7 juillet et 15 décembre 1890.

(2) λ désigne la longueur d'onde dans le milieu considéré.

dans des conditions où la dispersion n'entre pas en jeu, et il est naturel d'envisager d'abord les ondes sonores, dont la théorie est mieux établie. Les notions usuelles sur la propagation des ondes sont empruntées à la théorie des ondes planes ou de grand rayon, la seule qu'on trouve traitée par un calcul rigoureux dans les ouvrages de Physique générale, et l'on paraît admettre, d'après un théorème bien connu sur la vitesse du son et d'après certains raisonnements d'un caractère élémentaire, que les lois de la propagation des ondes planes ou de grand rayon sont partout applicables. En réalité, ce mode de propagation, qu'on peut appeler *normal,* a jusqu'ici suffi à peu près aux besoins de la Physique; on ne doit pourtant le regarder que comme une première approximation fort utile, mais qui peut, dans certains cas et notamment pour les nouveaux phénomènes dont il s'agit, ne pas être suffisante. Les ondes planes ou de grand rayon constituent, en effet, un cas *limite* et, comme tel, d'une simplicité *exceptionnelle,* et les notions qui en dérivent forment un cadre trop étroit pour l'ensemble des mouvements vibratoires.

Je me suis donc proposé de présenter une étude détaillée de la propagation des ondes sphériques, qui forment le cas le plus simple et le plus important après celui des ondes planes. L'expression de ces mouvements pour les ondes aériennes a été donnée par Euler et souvent reproduite depuis; on en a fait plusieurs fois usage dans divers problèmes relatifs à la théorie du son [1]. Par une circonstance singulière, il ne semble pas que ces formules si an-

---

[1] On peut citer notamment le calcul de la correction à l'extrémité d'un tuyau ouvert, de Helmholtz, la théorie des tuyaux coniques et d'autres applications qu'on trouve réunies dans l'excellent Ouvrage de lord Rayleigh (*Theory of sound*, 2 volumes; Londres, 1877 et 1878). Ces mouvements sont généralement exprimés en faisant usage du *potentiel des vitesses,* qui ne met pas immédiatement en évidence les déplacements ou les vitesses vibratoires, ce qui explique comment les lois physiques des ondes sphériques ont été un peu laissées de côté.

ciennement connues aient été, en elles-mêmes, l'objet d'une attention suffisante au point de vue physique, et les lois des ondes sphériques n'ont pas été étudiées d'assez près pour entrer dans les notions usuelles de la Physique ondulatoire, où elles paraissent appelées à jouer un rôle utile.

Ces lois seront examinées en détail et, pour nous borner ici au point le plus intéressant, nous verrons que la propagation accélérée des ondes périodiques, qu'on peut appeler *anomale,* est une propriété générale des ondes lorsque leur rayon n'est pas très grand vis-à-vis de la longueur d'onde. De là résultent les phénomènes d'*avance aux foyers* signalés plus haut, et une solution de certaines difficultés que présentait le principe de Huygens.

PREMIÈRE PARTIE.

ONDES SONORES.

FORMULE GÉNÉRALE DES ONDES SPHÉRIQUES ISOTROPES.

1. On sait, depuis Lagrange, que les vibrations sonores [1] dans l'air dépendent d'une fonction φ du temps t et des coordonnées du point considéré, qu'on nomme *potentiel des vitesses*. Les composantes ξ, η, ζ de la vitesse vibratoire et la condensation s sont données par les équations

$$(1)\qquad \begin{cases} \xi = \dfrac{d\varphi}{dx}, \qquad \eta = \dfrac{d\varphi}{dy}, \qquad \zeta = \dfrac{d\varphi}{dz}, \\ s = -\dfrac{1}{a^2}\dfrac{d\varphi}{dt}, \end{cases}$$

a désignant une constante qui est la vitesse du son.

---

[1] Nous considérons, comme on le fait d'ordinaire dans la théorie du son, des mouvements où le déplacement, la vitesse et la condensation sont des quantités très petites ou, en toute rigueur, infiniment petites. Les coordonnées x, y, z, ou r, se rapportent à la position qu'occupe la particule d'air dans le milieu en repos.

Le potentiel des vitesses φ satisfait à l'équation différentielle

$$(2) \qquad \frac{d^2\varphi}{dt^2} = a^2\left(\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{dz^2}\right).$$

2. Nous considérerons en particulier les ondes sphériques *isotropes,* c'est-à-dire telles que, le milieu étant ébranlé semblablement suivant toutes les directions autour d'un point fixe O, le mouvement en chaque point ne dépend que de la distance r de ce point au point O, centre des ondes.

Par raison de symétrie, la vitesse vibratoire est en chaque point dirigée suivant le rayon vecteur qui joint ce point au centre O; nous désignerons désormais cette vitesse par v et nous la compterons positivement dans le sens des r croissants.

Si nous prenons ce rayon vecteur comme axe des x, nous avons

$$\xi = v, \qquad \eta = 0, \qquad \zeta = 0,$$

et les relations (1) deviennent

$$(3) \qquad \begin{cases} v = \dfrac{d\varphi}{dr}, \\ s = -\dfrac{1}{a^2}\dfrac{d\varphi}{dt}. \end{cases}$$

En tenant compte de l'équation

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

on a les relations

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{d^2\varphi}{dr^2}\frac{x^2}{r^2} + \frac{d\varphi}{dr}\frac{y^2+z^2}{r^3},$$

$$\frac{d^2\varphi}{dy^2} = \frac{d^2\varphi}{dr^2}\frac{y^2}{r^2} + \frac{d\varphi}{dr}\frac{z^2+x^2}{r^3},$$

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{d^2\varphi}{dr^2}\frac{z^2}{r^2} + \frac{d\varphi}{dr}\frac{x^2+y^2}{r^3};$$

d'après ces valeurs l'équation (2) devient

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} = a^2\left(\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}\right),$$

et celle-ci peut s'écrire sous la forme connue

$$(4) \qquad \frac{d^2(r\varphi)}{dt^2} = a^2 \frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} \text{ (1)}.$$

Son intégrale complète peut s'écrire

$$\varphi = \frac{1}{r}[F(at+r) - f(at-r)],$$

F et f désignant deux fonctions arbitraires, qui ne dépendent que de la somme $at + r$ ou de la différence $at - r$.

Les formules (3) deviennent alors

$$(5) \quad \begin{cases} v = \frac{1}{r}F'(at+r) - \frac{1}{r^2}F(at+r) + \frac{1}{r}f'(at-r) + \frac{1}{r^2}f(at-r). \\ s = -\frac{1}{ar}F'(at+r) + \frac{1}{ar}f'(at-r), \end{cases}$$

en désignant par F′ et f' les dérivées des fonctions F et f par rapport aux quantités $at + r$ ou $at - r$.

3. Les fonctions F et F′ jouissent de cette propriété que, si t augmente de Δt et que r diminue en même temps de $a\Delta t$, leur valeur ne change pas; les termes qui les contiennent expriment donc des mouvements qui se propagent dans le sens des r décroissants, c'est-à-dire des ondes qui convergent vers le centre O. Au contraire, les termes qui contiennent f et f' expriment des mouvements qui se propagent en s'éloignant du centre, c'est-à-dire des ondes divergentes, telles que peut en produire un corps vibrant placé au centre O. Nous nous bornerons, pour le moment, à considérer ces ondes divergentes. Leur expression générale est donc

$$(6) \quad \begin{cases} v = \frac{1}{r^2}f(at-r) + \frac{1}{r}f'(at-r), \\ s = \frac{1}{ar}f'(at-r). \end{cases}$$

4. Ces formules (6) étant fondamentales dans la ques-

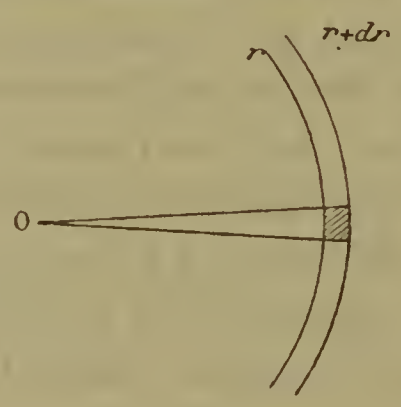
(1) Poisson, *Mécanique*, 2e édition, t. II, n° 659.

tion qui nous occupe, il n'est pas sans intérêt de les établir directement, d'autant plus que nous n'avons pas démontré les relations (1) et (2), pour lesquelles nous renverrons le lecteur aux traités de Mécanique ou de Physique mathématique.

Considérons donc une masse d'air indéfinie; soit r la distance du point considéré à un point fixe O et u le déplacement très petit de chaque particule d'air à partir de sa position initiale quand le milieu était en repos. Nous considérons les mouvements tels que u ne dépende que de r et de t, et soit dirigé suivant le rayon vecteur. Soit en général s la condensation, qui est aussi fonction de r et de t.

Dans une couche infiniment mince comprise entre les sphères de rayons r et $r + dr$, considérons le volume découpé par une pyramide de très petit angle ayant son centre en O (*fig.* 1). Supposons, pour fixer les idées, que

Fig. 1.



cette pyramide découpe sur la sphère de rayon $r + dr$ un carré de côté ε; le volume considéré sera donc $\varepsilon^2 dr$. La force élastique de l'air sera, en chaque point, égale à $p_0 + Es$, en désignant par p_0 la pression à l'état de repos, et par E une constante caractéristique de l'air [1]. Si s avait la même valeur sur toutes les faces de l'élément de volume considéré, la force résultante qui tend à déplacer cet élé-

[1] On sait qu'on a $E = p_0 \frac{C}{c}$.

ment serait nulle; nous n'avons donc à tenir compte que des forces produites par l'excès de la condensation en chaque point sur celle s qui convient à la sphère de rayon r.

Sur la face qui appartient à la sphère de rayon $r + dr$ agit une force qui, comptée positivement dans le sens des r croissants, est $-\varepsilon^2 \mathrm{E}\, ds = -\varepsilon^2 \mathrm{E} \frac{ds}{dr} dr$. Les forces qui agissent sur chacune des faces latérales sont de l'ordre de grandeur de $\varepsilon dr \mathrm{E} ds$, et leurs composantes suivant le rayon vecteur, de l'ordre de $\varepsilon dr \mathrm{E} ds \frac{\varepsilon}{2r}$; nous n'avons donc pas à en tenir compte.

En appelant D la densité du milieu, l'équation du mouvement sera

$$\varepsilon^2 dr \mathrm{D} \frac{d^2 u}{dt^2} = -\varepsilon^2 \mathrm{E} \frac{ds}{dr} dr,$$

ou, en posant

$$a^2 = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{D}},$$

$$(7) \qquad \frac{d^2 u}{dt^2} = -a^2 \frac{ds}{dr}.$$

Cette équation est donc la même que pour des ondes planes.

5. Mais l'expression de s est différente de celle qu'on trouve pour les ondes planes, et c'est la cause physique qui rend les deux problèmes très différents.

Considérons, le milieu étant en repos, la couche comprise entre les sphères de rayons r et $r + dr$. Son volume est

$$\mathrm{V} = 4\pi r^2 dr.$$

Pendant le mouvement, r et $r + dr$ deviennent $r + u$ et $r + u + dr + \frac{du}{dr} dr$. Le volume devient

$$\mathrm{V} + d\mathrm{V} = 4\pi (r + u)^2 \left(dr + \frac{du}{dr} dr\right),$$

d'où

$$d\mathrm{V} = 4\pi r^2 dr \left(\frac{du}{dr} + \frac{2u}{r}\right)$$

et

$$(8) \qquad s = -\frac{dV}{V} = -\left(\frac{du}{dr} + \frac{2u}{r}\right).$$

Pour une onde plane, on aurait simplement

$$s = -\frac{du}{dr}.$$

Il est facile, du reste, de voir sans calcul que, pour une onde sphérique, s ne peut pas dépendre seulement de $\frac{du}{dr}$. Si, en effet, on suppose que u est positif et indépendant de r, il n'en résultera, pour une onde plane, qu'un transport du milieu sans variation de pression ; pour une onde sphérique, au contraire, il se produirait dans ces conditions un vide au centre et une raréfaction générale, inversement proportionnelle à r, provenant de ce que les couches d'air sphériques qui se déplacent viennent occuper des sphères de plus grand rayon.

En tenant compte de (8) l'équation (7) devient

$$(9) \qquad \frac{d^2u}{dt^2} = a^2\left(\frac{d^2u}{dr^2} + 2\frac{d\frac{u}{r}}{dr}\right) = a^2\left(\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{du}{dr} - \frac{2}{r^2}u\right).$$

Quand r grandit indéfiniment, on retrouve l'équation différentielle des ondes planes

$$\frac{d^2u}{dt^2} = a^2\frac{d^2u}{dr^2}.$$

6. On satisfait d'une manière générale à cette équation différentielle (9) en faisant

$$u = \frac{1}{r}F'_1(at - r) + \frac{1}{r^2}F_1(at - r)$$
$$+ \frac{1}{r}F'_2(at + r) - \frac{1}{r^2}F_2(at + r),$$

F_1 et F_2 désignant des fonctions arbitraires de $at - r$ ou de $at + r$, et F'_1, F'_2 leurs dérivées par rapport à ces quantités.

Si l'on ne considère que les ondes divergentes, cette expression devient

$$u = \frac{1}{r^2} F_1(at - r) + \frac{1}{r} F'_1(at - r).$$

On en déduit

$$(10) \quad \begin{cases} v = \dfrac{du}{dt} = \dfrac{a}{r^2} F'_1(at - r) + \dfrac{a}{r} F''_1(at - r), \\ s = -\left(\dfrac{du}{dr} + \dfrac{2u}{r}\right) = \dfrac{1}{r} F''_1(at - r). \end{cases}$$

Ces expressions (10) ne diffèrent que par les notations des expressions (6), car elles s'identifient si l'on a

$$aF'_1(at - r) = f(at - r).$$

Si l'on pose

$$\varphi = -\frac{a}{r} F'_1(at - r),$$

les équations (10) deviennent

$$v = \frac{d\varphi}{dr}, \qquad s = -\frac{1}{a^2}\frac{d\varphi}{dt},$$

et prennent ainsi la forme (3) qui nous avait servi de point de départ dans la première démonstration.

LOIS GÉNÉRALES DES ONDES SPHÉRIQUES ISOTROPES.

7. Nous allons examiner les propriétés des ondes divergentes, dont l'équation générale est, comme nous l'avons vu,

$$(6) \quad \begin{cases} v = \dfrac{1}{r^2} f(at - r) + \dfrac{1}{r} f'(at - r), \\ s = \dfrac{1}{ar} f'(at - r). \end{cases}$$

Vitesse du son. — Supposons que l'onde qui se propage soit limitée, c'est-à-dire qu'à un instant donné t' le mouvement soit compris tout entier entre deux sphères de

rayons r_1 et r_2; en dehors de ces sphères, v et s sont donc supposés nuls au temps t'.

Ainsi v et s sont nuls si l'on n'a pas

$$r_1 < r < r_2,$$

ce qui exige que les fonctions f et f' ne soient différentes de zéro que si l'on a

$$at' - r_1 > at' - r > at' - r_2.$$

Mais ces fonctions ne dépendent que de $at - r$, en sorte qu'à un instant quelconque elles ne sont différentes de zéro que si l'on a

$$at' - r_1 > at - r > at' - r_2.$$

Ces inégalités peuvent s'écrire

$$r_1 + a(t - t') < r < r_2 + a(t - t').$$

Elles expriment que les limites du mouvement se transportent avec la vitesse a. Ainsi a est la *vitesse du son*, ou *vitesse de transport de l'intensité sonore;* elle est la même pour les ondes sphériques que pour les ondes planes. Ce théorème bien connu a été depuis longtemps établi par les géomètres qui ont créé la théorie du son, et même d'une manière plus générale, en considérant un ébranlement limité quelconque, et non pas nécessairement isotrope.

8. Cet énoncé, que *la vitesse du son est la même pour les ondes sphériques que pour les ondes planes,* doit être strictement limité au sens qui résulte de la démonstration, c'est-à-dire *au transport des limites de l'ébranlement.* Il paraît, au contraire, avoir été souvent compris dans un sens beaucoup plus étendu, comme signifiant que la propagation des ondes s'effectue suivant les mêmes lois pour les ondes sphériques de rayon quelconque et pour les ondes planes, à part la variation d'amplitude. Cette extension, qui résulte en somme d'un malentendu, est tout à fait inexacte, comme nous le verrons ici et par la suite.

Les propriétés générales des ondes planes ou de grand rayon se réduisent aux deux suivantes :

1° Le rapport de la vitesse à la condensation est constant et égal à a.

2° L'ébranlement se transporte tel quel et sans altération, avec la vitesse a, en sorte que le mouvement d'un point quelconque reproduit exactement le mouvement d'un point atteint antérieurement par l'ébranlement, abstraction faite de la variation de l'amplitude, qui est inversement proportionnelle au rayon de l'onde.

Ces deux lois fort simples se trouvent remplacées ici par des relations plus complexes que nous allons examiner.

9. *Rapport de la vitesse à la condensation.* — Les formules (6) nous donnent

$$\frac{v}{s} = a\left(1 + \frac{1}{r}\frac{f(at-r)}{f'(at-r)}\right).$$

En général, et notamment pour les ondes sinusoïdales, les valeurs de f et de f' sont du même ordre de grandeur. Ainsi le rapport $\frac{v}{s}$ n'aura sa valeur normale a que comme limite, c'est-à-dire pour des ondes planes ou de grand rayon; en général, il sera fort différent de a et croîtra sans limite quand on considérera des ondes de rayon de plus en plus petit.

Dans les problèmes relatifs aux ondes sphériques, il ne sera donc pas indifférent de considérer v ou s, car ces quantités varieront suivant des lois fort différentes, comme nous allons le voir.

10. *Propagation des ondes.* — D'après l'expression (6) de la condensation s,

$$s = \frac{1}{ar} f'(at-r),$$

cette quantité est régie, quel que soit r, par les mêmes lois que pour les ondes planes ou de grand rayon; elle se trans-

porte avec la vitesse constante a, sans autre altération que la variation du facteur $\frac{1}{r}$.

Mais il n'en est pas ainsi pour les vitesses vibratoires v, ou, ce qui revient au même, pour les déplacements u, qui constituent l'élément essentiel du mouvement vibratoire.

L'expression

$$v = \frac{1}{r^2} f(at - r) + \frac{1}{r} f'(at - r)$$

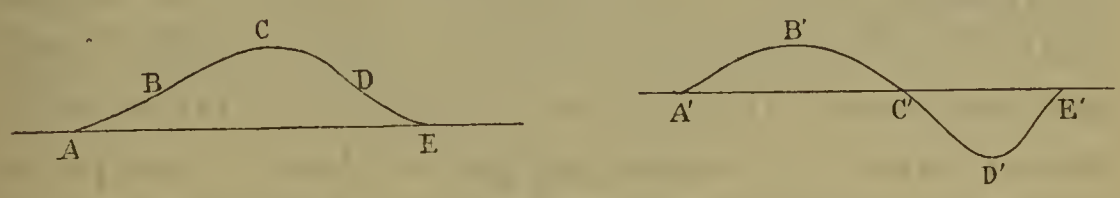
est formée de deux termes, qui dépendent de r suivant deux lois différentes; de là une altération profonde du mouvement pendant sa propagation.

Les fonctions f et f' étant, en général, du même ordre de grandeur, le second terme sera négligeable vis-à-vis du premier pour de très petites valeurs de r, et ce sera l'inverse pour de grandes valeurs de r. Ainsi, près du centre d'ébranlement, la vitesse v sera sensiblement exprimée par $\frac{1}{r^2} f(at - r)$ et, loin de ce centre, par $\frac{1}{r} f'(at - r)$. En faisant abstraction des facteurs $\frac{1}{r^2}$ ou $\frac{1}{r}$, on peut dire que, dans ces deux positions, la vitesse vibratoire est exprimée par deux fonctions différentes, dont la seconde est la dérivée de la première par rapport à $at - r$. Le mouvement ne peut donc se propager sans se modifier d'une manière essentielle, qui dépendra, du reste, au point de vue de ses effets physiques, de la nature de la fonction $f(at - r)$.

Considérons, par exemple, un mouvement tel que la vitesse v qui anime un certain point voisin du centre O des ondes, soit représentée par une courbe telle que ABCDE (*fig.* 2), les abscisses étant proportionnelles au temps et les ordonnées à v. D'après ce qui précède, cette courbe représentera aussi, au facteur $\frac{1}{r^2}$ près, la fonction $f(at - r)$. Proposons-nous de construire la courbe correspondante, pour un autre point très éloigné du centre O.

Puisque les limites du mouvement se transportent avec la vitesse constante a, les points extrêmes A′E′ de la courbe comprendront un intervalle égal à AE; mais la courbe A′B′C′D′E′ représente, au facteur $\frac{1}{r}$ près, la fonction $f'(at - r)$ et, par suite, elle ne ressemblera nullement à la

Fig. 2.



courbe ABCDE. Aux points d'inflexion B et D correspondront des maxima ou des minima B′ et D′, et au point C, qui est un maximum, correspondra une intersection C′ avec l'axe des temps.

Le caractère le plus remarquable de cette transformation, c'est que, dans l'exemple choisi, la vitesse v avait toujours le même signe près du centre d'ébranlement, tandis que la courbe A′B′C′D′E′ est nécessairement formée de parties positives et négatives; d'après sa construction même, on voit aisément que l'aire totale comprise entre cette courbe et l'axe des temps est nulle. Ceci nous amène à considérer une propriété importante des ondes limitées.

11. Considérons une onde limitée et un point du milieu où v et s ne sont différents de zéro qu'entre les limites de temps t_1 et t_2.

Il en résulte, d'après les équations (6), que les fonctions f et f' ne sont en ce point différentes de zéro qu'entre ces limites de temps.

Dès lors l'intégrale $\int f'(at - r)\,dt$, prise entre des limites comprenant t_1 et t_2, est nulle. On a donc les relations

$$\int s\,dt = 0, \qquad r^2 \int v\,dt = \text{const.},$$

et, pour de grandes valeurs de r,

$$\int v\,dt = 0,$$

les intégrations étant étendues à toute la durée du mouvement.

La première de ces équations nous montre que, dans un mouvement limité, la condensation moyenne en chaque point est nulle; une onde limitée ne peut être, ni uniquement condensée, ni uniquement dilatée; elle est nécessairement formée d'au moins une partie dilatée, et une partie condensée équivalentes, quel que soit l'ébranlement qui lui a donné naissance, et il en est de même pour la vitesse vibratoire quand l'onde a un grand rayon ([1]).

Il n'en est pas de même, comme on sait, d'une onde plane engendrée comme telle, par le déplacement d'un plan solide; celle-ci n'est soumise à aucune loi de ce genre.

Ce résultat, un peu surprenant à première vue, est en réalité nécessaire, comme on peut le voir par les considérations suivantes. L'onde limitée, après son passage, doit laisser le milieu sans vitesse ni condensation. Or le déplacement d'un point donné produit par le passage de l'onde est $\int v\,dt$; le déplacement total pour la sphère entière est $4\pi r^2 \int v\,dt$, et ce déplacement total doit être indépendant de r, pour que la condensation soit nulle, après le passage de l'onde ([2]). Mais, quand r est grand, on a sensiblement

$$\int v\,dt = \frac{m}{r},$$

([1]) Ces remarques, comme nous le verrons, ont de l'importance pour le principe de Huygens.

([2]) Nous ne disons pas que le déplacement total doit être nul, car il peut représenter l'accroissement de volume d'un corps solide qui aurait donné naissance à l'onde limitée, ou encore un afflux d'air momentané en un point, qui aurait produit cette onde.

m étant une constante. Ainsi le déplacement total est $4\pi r m$; puisqu'il doit être indépendant de r, il faut que $m = 0$.

Cette particularité remarquable des ondes limitées avait déjà été signalée par Stokes, à l'aide d'un raisonnement un peu différent, qu'on peut présenter ainsi : Pour une onde limitée, à un certain instant, $f(at - r)$ n'est différent de zéro qu'entre deux limites déterminées. Dès lors $\int f'(at - r)\,dr$, où l'intégration comprend toute l'étendue de l'onde, est égal à 0. Il en résulte, d'après la formule (6),

$$\int \dot{s} r\,dr = 0,$$

et, quand r est assez grand pour qu'on puisse le regarder comme constant dans les limites de l'intégration

$$\int s\,dr = 0,$$

qui exprime bien que la condensation moyenne est nulle [1].

12. Les remarques qui précèdent montrent l'insuffisance du raisonnement par lequel on essaye souvent d'établir la théorie des ondes sphériques, en décomposant le mouvement du centre d'ébranlement en ébranlements élémentaires de durée infiniment petite, considérant la propagation de chacun de ces ébranlements et les recomposant pour former l'expression de l'onde au point étudié. Ce raisonnement suppose, sans aucune preuve, que les ébranlements élémentaires sphériques se propagent sans altération, comme dans le cas des ondes planes; on vient de voir, au contraire, que toute onde sphérique limitée se propage en subissant une altération essentielle, dont il faudrait tenir compte pour chacun des ébranlements élémentaires considéré isolément.

---

[1] Stokes, *Philosophical Magazine*, 1849, et Lord Rayleigh, *Theory of sound*, t. II, p. 99.

PRODUCTION DES ONDES PAR UN CENTRE D'ÉBRANLEMENT.

13. Jusqu'ici nous avons laissé indéterminée la cause productrice des ondes sphériques; il ne sera pas inutile d'envisager ces ondes à un point de vue plus concret.

Supposons, pour fixer les idées, que le centre d'ébranlement soit constitué par une sphère solide de rayon ε, qui se contracte ou se dilate sans se déformer et sans que son centre se déplace, de telle sorte qu'à sa surface on ait

$$v = \mathcal{F}(t).$$

Nous supposerons ε très petit, en sorte que le terme en $\frac{1}{r^2}$ soit très grand vis-à-vis du terme en $\frac{1}{r}$ dans l'expression (6) de v, au contact de la sphère. On aura alors

$$\mathcal{F}(t) = \frac{1}{\varepsilon^2} f(at - \varepsilon).$$

Si ε est très petit, $f(at - \varepsilon)$ ne diffère pas de $f(at)$; par suite les équations du mouvement seront

$$(11) \quad \begin{cases} v = \varepsilon^2 \left[\frac{1}{r^2} \mathcal{F}\left(\frac{at - r}{a}\right) + \frac{1}{r} \mathcal{F}'\left(\frac{at - r}{a}\right) \right] (^1), \\ s = \frac{\varepsilon^2}{ar} \mathcal{F}'\left(\frac{at - r}{a}\right). \end{cases}$$

On remarquera, dans ces formules, que la relation qui existe entre la condensation au voisinage du corps vibrant et la vitesse vibratoire de celui-ci est différente de celle qui a lieu quand une onde plane est produite par le mouvement d'un plan solide; dans ce dernier cas, la condensation est proportionnelle à la vitesse, et ici elle est proportionnelle à l'accélération.

---

(1) On se souvient que les accents désignent toujours les dérivées par rapport à $at - r$ ou $at + r$.

14. Le raisonnement très simple qui précède peut laisser quelques doutes, et il ne sera pas inutile de traiter le problème d'une manière rigoureuse. Nous admettrons que le mouvement sur la sphère ne commence qu'après l'origine du temps, en sorte que, pour $t = 0$, on a $v = s = 0$ dans tout le milieu. L'expression générale des ondes isotropes étant, comme on l'a vu,

$$v = \frac{1}{r} F'(at + r) - \frac{1}{r^2} F(at + r) + \frac{1}{r} f'(at - r) + \frac{1}{r^2} f(at - r),$$

$$s = -\frac{1}{ar} F'(at + r) + \frac{1}{ar} f'(at - r),$$

la seconde de ces équations nous donne, pour $t = 0$,

$$F'(r) = f'(-r),$$

d'où

$$F(r) = -f(-r) + C,$$

C étant une constante indéterminée; par suite, d'après $v = 0$, on a

$$F'(r) - \frac{F(r)}{r} + \frac{C}{2r} = 0,$$

d'où

$$F(r) = r\left(C' - \frac{C}{2}\right) + \frac{C}{2}.$$

Les constantes arbitraires C et C′ ne peuvent donc être différentes de zéro dans le problème actuel, et nous n'aurons à nous occuper que des fonctions f et f', car on aura pour toute valeur positive de t,

$$F(at + r) = 0.$$

A la surface de la sphère, nous avons donc

$$\mathcal{F}(t) = \frac{1}{\varepsilon^2} f(at - \varepsilon) + \frac{1}{\varepsilon} f'(at - \varepsilon).$$

Posons, pour abréger, $y = f(at - \varepsilon)$, il en résulte

$$\frac{dy}{dt} = af'(at - \varepsilon).$$

L'équation précédente s'écrit

$$\frac{dy}{dt} + \frac{a}{\varepsilon} y - a\varepsilon \mathfrak{F}(t) = 0.$$

Cette équation différentielle est de la forme connue

$$\frac{dy}{dx} + \mathrm{X}y + \mathrm{X}_1 = 0,$$

dont l'intégrale est, comme on sait,

$$y = e^{-\int_{x_0}^{x} \mathrm{X}\,dx} \left[\mathrm{C} - \int_{x_0}^{x} e^{\int_{x_0}^{x} \mathrm{X}\,dx} \mathrm{X}_1\,dx \right],$$

C désignant une constante arbitraire, et x_0 une quantité donnée quelconque, dont y ne dépend pas, comme on le voit aisément, et que nous ferons ici égale à zéro. Comme y doit être nul pour $t = 0$, nous ferons $\mathrm{C} = 0$, et il vient

$$y = a\varepsilon e^{-\frac{at}{\varepsilon}} \int_0^t e^{\frac{at}{\varepsilon}} \mathfrak{F}(t)\,dt.$$

En intégrant successivement par partie, on a

$$y = \varepsilon^2 \left[\mathfrak{F}(t) - \frac{\varepsilon}{a} \frac{d\mathfrak{F}(t)}{dt} + \left(\frac{\varepsilon}{a}\right)^2 \frac{d^2\mathfrak{F}(t)}{dt^2} - \ldots \right].$$

La série entre parenthèses sera toujours convergente pour ε suffisamment petit, pourvu que $\frac{d\mathfrak{F}(t)}{dt}$, $\frac{d^2\mathfrak{F}(t)}{dt^2}$, ... soient finies. Si ε est très petit, elle se réduira aux deux premiers termes, et il vient

$$y = f(at - \varepsilon) = \varepsilon^2 \mathfrak{F}\left(t - \frac{\varepsilon}{a}\right),$$

d'où

$$f(at - r) = \varepsilon^2 \mathfrak{F}\left(\frac{at - r}{a}\right);$$

nous retrouvons donc les expressions (11).

ONDES PÉRIODIQUES.

15. Nous allons maintenant étudier le cas très important où le centre d'ébranlement produit une suite indéfinie d'ondes sinusoïdales, de même période et de même amplitude, constituant un *son simple*. On pourra toujours ramener à ce cas le problème plus général d'un son complexe, en le décomposant en ses harmoniques par la formule de Fourier.

Supposons donc que, sur la petite sphère de rayon ε que nous venons de considérer, on ait

$$v = K \sin 2\pi \frac{t}{\theta},$$

K et θ étant deux constantes. Les équations du mouvement seront, d'après (11),

$$(12)\quad \begin{cases} v = K\varepsilon^2 \left[\dfrac{1}{r^2} \sin 2\pi \left(\dfrac{t}{\theta} - \dfrac{r}{\lambda}\right) + \dfrac{1}{r}\,\dfrac{2\pi}{\lambda} \cos 2\pi \left(\dfrac{t}{\theta} - \dfrac{r}{\lambda}\right)\right] \\ s = K\varepsilon^2 \dfrac{1}{ar}\,\dfrac{2\pi}{\lambda} \cos 2\pi \left(\dfrac{t}{\theta} - \dfrac{r}{\lambda}\right), \end{cases}$$

en désignant par λ la *longueur d'onde normale* $a\theta$.

L'expression de v s'écrit

$$v = A \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + h\right),$$

en posant

$$A^2 = (K\varepsilon^2)^2 \left(\frac{1}{r^4} + \frac{4\pi^2}{r^2\lambda^2}\right), \qquad \operatorname{tang} 2\pi h = \frac{2\pi r}{\lambda}.$$

Pour des valeurs de r petites vis-à-vis de λ, on a sensiblement

$$v = \frac{K\varepsilon^2}{r^2} \sin 2\pi \frac{t}{\theta} \text{ (1)}$$

---

(1) On a en effet

$$v = \frac{K\varepsilon^2}{r^2} \left\{ \left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^4 + \ldots\right] \sin 2\pi \frac{t}{\theta} \right.$$
$$\left. - \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^3 - \frac{1}{30}\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^5 + \ldots\right] \cos 2\pi \frac{t}{\theta} \right\}.$$

et, pour de grandes valeurs de r,

$$v = \frac{K\varepsilon^2}{r}\frac{2\pi}{\lambda}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + \frac{1}{4}\right) = \frac{K\varepsilon^2}{r}\frac{2\pi}{\lambda}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{r - \frac{\lambda}{4}}{\lambda}\right).$$

Le mouvement, à une grande distance, possède donc une avance de $\frac{1}{4}$ de période sur ce qu'il serait si les ondes se propagaient, à partir du centre d'ébranlement, avec la vitesse a. Cette avance se produit, en majeure partie, à des distances du centre d'ébranlement inférieures à λ; elle résulte, au point de vue des formules générales, du remplacement de $f(at - r)$ par $f'(at - r)$, et représente ici l'altération du mouvement pendant sa propagation, que nous avons déjà envisagée d'une manière générale.

16. *Vitesse de propagation.* — De cette avance résulte évidemment que la vitesse de propagation des ondes est, dans une partie de leur parcours, plus grande que a. Considérons, en effet, à un instant donné, les sphères sur lesquelles on a $v = 0$; soit ρ le rayon de l'une d'elles. ρ satisfera à l'équation

$$\rho = -\frac{\lambda}{2\pi}\operatorname{tang} 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{\rho}{\lambda}\right),$$

d'où

$$(13) \qquad \frac{d\rho}{dt} = \frac{a}{\sin^2 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{\rho}{\lambda}\right)} = a\left[1 + \left(\frac{\lambda}{2\pi\rho}\right)^2\right].$$

La sphère de rayon ρ forme la séparation d'une onde de l'onde voisine, si l'on définit les ondes d'après les valeurs de la vitesse vibratoire [1]; par suite, $\frac{d\rho}{dt}$ est la vitesse de propagation des ondes au point considéré.

---

[1] Si l'on définit les ondes par les valeurs du déplacement u, il faut écrire que, sur la sphère de rayon ρ, on a $u = 0$, et l'expression finale de $\frac{d\rho}{dt}$ est la même.

On voit que l'on a toujours $\frac{d\rho}{dt} > a$, sauf quand ρ devient infini; la différence est surtout sensible pour $\rho < \lambda$. Cette vitesse de propagation s'accroît indéfiniment à mesure qu'on se rapproche du centre des ondes; par exemple, pour $\rho = \frac{\lambda}{100}$, on a sensiblement $\frac{d\rho}{dt} = 254a$.

Il en résulte que, près du centre d'ébranlement, les vibrations de l'air ont sensiblement même phase qu'en ce centre lui-même; on a en effet

$$h = \frac{1}{2\pi} \operatorname{arc\,tang} \frac{2\pi r}{\lambda}$$
$$= \frac{1}{2\pi}\left[\frac{2\pi r}{\lambda} - \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^3 + \frac{1}{5}\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^5 - \ldots\right],$$

et l'expression de V s'écrit

$$V = A \sin 2\pi \left\{\frac{t}{\theta} - \frac{1}{2\pi}\left[\frac{1}{3}\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^3 - \frac{1}{5}\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^5 - \ldots\right]\right\};$$

la phase est donc la même tant que le cube de $\frac{2\pi r}{\lambda}$ est négligeable vis-à-vis de l'unité.

Ainsi la vitesse de propagation est extrêmement grande tout près du centre d'ébranlement; elle diminue bientôt et tend vers sa valeur normale a, en sorte qu'à une grande distance l'avance qui résulte de cette vitesse anomale est d'un quart de longueur d'onde.

17. *Intervalle des ondes.* — Considérons la sphère de rayon ρ dont nous venons de nous occuper, où l'on a $v = 0$ au temps t. Au bout du temps $\frac{\theta}{2}$, elle sera venue remplacer la sphère du même genre qui la précédait, et aura ainsi effectué un parcours $\frac{\lambda'}{2}$ qui représente la longueur d'une demi-onde dans la région considérée.

D'après l'expression (13), on a

$$(14) \qquad \frac{\lambda'}{2} = \int_t^{t+\frac{\theta}{2}} \frac{d\rho}{dt}\, dt = \frac{\lambda}{2} + a\frac{\lambda^2}{4\pi^2}\int_t^{t+\frac{\theta}{2}} \frac{dt}{\rho^2}.$$

Le second terme de l'expression de $\frac{\lambda'}{2}$ est toujours positif et, par suite, on a toujours $\lambda' > \lambda$. Quand ρ est assez grand pour qu'on puisse le regarder comme constant dans les limites de l'intégrale, on a simplement

$$\frac{\lambda'}{2} = \frac{\lambda}{2}\left[1 + \left(\frac{\lambda}{2\pi\rho}\right)^2\right].$$

Ainsi l'intervalle des ondes est plus grand que la valeur normale λ tant que le rayon des ondes n'est pas très grand par rapport à λ. La variation de λ' suit une loi analogue à celle de $\frac{d\rho}{dt}$, et ces deux quantités sont sensiblement proportionnelles dès que ρ vaut quelques longueurs d'onde.

18. *Condensation.* — La formule

$$s = K\varepsilon^2 \frac{2\pi}{ar\lambda} \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda}\right)$$

montre que la condensation est régie par une loi beaucoup plus simple, qui est la même que pour les ondes planes ou de grand rayon; elle se propage avec la vitesse a, et son amplitude est inversement proportionnelle à r. Les phénomènes qui dépendent de la condensation suivront donc la même loi que pour la propagation normale.

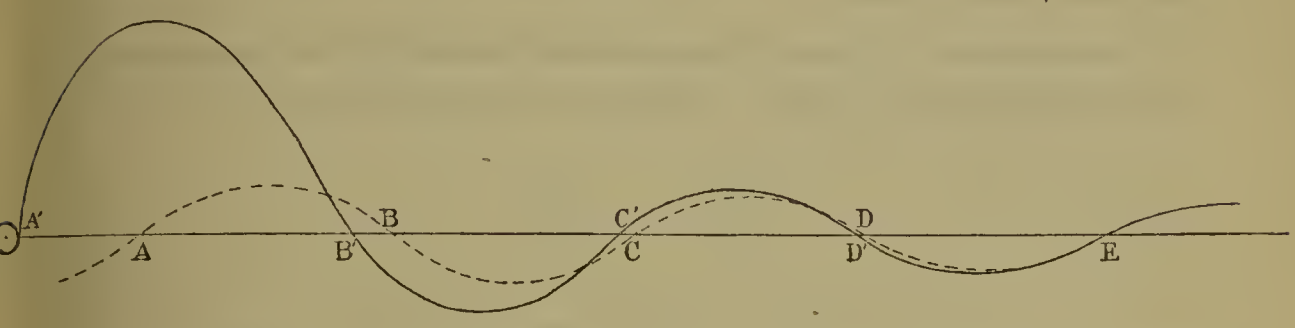
Mais la relation de s à v est fort différente de celle qui a lieu pour les ondes planes, et de là résulte que l'origine de s au contact du corps vibrant ne suit pas la même loi que pour celles-ci. On a en effet, quand r est très petit vis-à-vis de λ,

$$s = \frac{r}{a^2}\frac{dv}{dt};$$

ainsi, au contact de la sphère vibrante, la condensation est proportionnelle, non pas à la vitesse, mais à l'accélération; la condensation possède, par rapport à la vitesse vibratoire, une avance de $\frac{1}{4}$ de période, qu'elle perd pendant la propagation des ondes pour se trouver ramenée à sa relation normale avec v.

19. Pour résumer quelques points de cette discussion, nous représentons (*fig.* 3) l'état du milieu à un instant donné, sans nous astreindre à figurer le rapport exact des

Fig. 3.



amplitudes. La courbe en trait plein représente v, et la courbe ponctuée as; on a choisi un moment où, sur la sphère vibrante, on avait $v = 0$. La figure montre la courbe sinusoïdale ponctuée, où les intervalles AB, BC, CD sont égaux, et la courbe en trait plein, où ces intervalles A'B', B'C', C'D', ... sont inégaux, le premier surtout étant plus grand de près de $\frac{\lambda}{4}$. Les deux courbes présentent une discordance de $\frac{\lambda}{4}$ près de la sphère vibrante, et finissent par coïncider. Enfin la courbe en trait plein a ses ordonnées beaucoup plus grandes que la courbe ponctuée près du centre d'ébranlement, la vitesse vibratoire étant inversement proportionnelle à r^2 près de ce centre; c'est ce que nous examinerons bientôt plus en détail.

20. Les lois des ondes périodiques émises par un centre d'ébranlement sont donc plus complexes que ne l'admet l'hypothèse souvent adoptée, d'après laquelle les lois de la propagation, quel que soit le rayon des ondes, seraient les mêmes que pour des ondes planes ou de grand rayon.

Cette hypothèse s'exprime par les formules

$$(15)\qquad \begin{cases} v = \dfrac{K}{r} \sin 2\pi \left(\dfrac{t}{\theta} - \dfrac{r}{\lambda}\right), \\ s = \dfrac{K}{ar} \sin 2\pi \left(\dfrac{t}{\theta} - \dfrac{r}{\lambda}\right), \end{cases}$$

K désignant un facteur constant. Comme cette hypothèse. séduisante par sa simplicité, est souvent reproduite, il n'est pas inutile de montrer, plus brièvement que nous ne l'avons fait, qu'elle est en contradiction avec la théorie mécanique du son.

L'équation (7), que nous avons établie par un raisonnement élémentaire, peut s'écrire sous cette forme

$$\frac{dv}{dt} = -a^2 \frac{ds}{dr}. \tag{16}$$

On arrive aisément à la même relation en partant des équations

$$v = \frac{d\varphi}{dr}, \qquad s = -\frac{1}{a^2}\frac{d\varphi}{dt},$$

que donne la théorie du potentiel des vitesses φ. Or les équations (15) ne satisfont à la relation (16) que si r est infini ; ainsi ces équations (15) ne peuvent être exactes que comme limite, pour des valeurs de r très grandes vis-à-vis de λ. Le mouvement (15), envisagé d'une manière générale, n'est autre chose qu'une impossibilité mécanique ; ainsi l'hypothèse en question constitue une erreur évidente qui devrait avoir disparu depuis longtemps de l'enseignement.

VARIATION DE L'AMPLITUDE AVEC LE RAYON ET TRANSPORT DE L'ÉNERGIE MÉCANIQUE.

21. Nous avons vu (n° 15) que, pour les ondes périodiques, l'amplitude A de la vibration à la distance r du centre des ondes est donnée par l'expression

$$A = K\varepsilon^2 \sqrt{\frac{1}{r^4} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r^2}}.$$

L'amplitude A n'est donc pas en raison inverse du rayon r de l'onde ; cette loi, qu'on regarde souvent comme générale, n'est exacte que comme limite, pour des ondes de

grand rayon vis-à-vis de λ. Pour des ondes de petit rayon, A est sensiblement en raison inverse de r^2.

Il n'est pas sans intérêt d'examiner le raisonnement élémentaire par lequel on a souvent cru établir la loi de la variation de A en raison inverse de r. Il consiste à admettre que l'énergie mécanique, existant à un moment donné sur une sphère de rayon r, se transporte en totalité, au bout d'un certain intervalle de temps, sur la sphère de rayon r', en sorte que l'énergie existant sur l'unité de surface de chacune d'elles doit être sous le rapport inverse de leurs surfaces $\frac{r'^2}{r^2}$.

Cette notion du transport intégral de l'énergie vibratoire est empruntée à la théorie des ondes planes. On ne voit pas, *a priori,* pourquoi cette loi serait générale. Un corps vibrant ou un tuyau sonore ne communiquent à chaque oscillation qu'une fraction de leur énergie vibratoire à l'air ambiant; pourquoi n'en serait-il pas de même des couches d'air les unes par rapport aux autres?

Une seule chose est évidente tout d'abord : c'est que la quantité d'énergie qui traverse dans le sens des r croissants une sphère de rayon r pendant la durée d'une période θ est nécessairement indépendante de r. En effet, le régime vibratoire étant établi, il ne peut y avoir accumulation indéfinie d'énergie en certaines parties du milieu. Calculons donc l'énergie qui traverse une sphère de rayon r.

22. Pour faire pénétrer un volume dV de gaz dans une capacité donnée, il faut dépenser le travail $p\,dV$, p désignant la pression du gaz au point considéré. Par suite, l'énergie dw qui traverse pendant le temps dt la sphère de rayon r a pour expression

$$dw = p\,4\pi r^2 v\,dt;$$

mais

$$p = p_0 + \mathrm{E}s,$$

p_0 et E désignant, comme au n° 4, deux constantes. Il vient donc

$$dw = 4\pi r^2(p_0 + \mathrm{E}s)v\,dt,$$

et, pour la durée d'une période θ,

$$w = 4\pi r^2 \int_t^{t+\theta} (p_0 + \mathrm{E}s)v\,dt = 4\pi r^2 \mathrm{E} \int_t^{t+\theta} sv\,dt.$$

En remplaçant s et v par leurs expressions (12), il vient

$$w = 4\pi r^2 \mathrm{E}\left[\frac{1}{a}\left(\frac{\mathrm{K}\varepsilon^2}{r}\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \int_t^{t+\theta} \cos^2 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda}\right) dt \right.$$
$$\left. + \frac{\mathrm{K}\varepsilon^2}{r^2}\frac{2\pi}{ar\lambda}\int_t^{t+\theta} \tfrac{1}{2}\sin 4\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda}\right) dt\right],$$

c'est-à-dire

$$(17) \qquad w = \frac{8\pi^3 \mathrm{E}\mathrm{K}^2\varepsilon^4}{a\lambda^2}.$$

w est donc indépendant de r, comme nous le savions d'avance. L'énergie qui se transporte dans le milieu est donc bien, en chaque point, en raison inverse de r^2.

Ce résultat est dû, comme on le voit, à ce que le terme en $\frac{1}{r^2}$, dans l'expression de v, présente une différence de phase de $\frac{1}{4}$ de vibration avec la condensation, ce qui fait que ce terme s'élimine de l'expression de w.

23. On peut dire que le centre d'ébranlement que nous considérons est entouré d'une atmosphère agitée, qui ne communique que dans une faible mesure son énergie vibratoire à la masse d'air éloignée, et d'autant moins que la longueur d'onde est plus grande par rapport aux dimensions du corps vibrant. Cette particularité remarquable a été signalée par Stokes dans une étude plus générale que celle-ci sur les vibrations quelconques d'une sphère solide déformable. Elle se présente même en général avec un caractère beaucoup plus marqué que dans le cas actuel, et

d'autant plus que les vibrations de la sphère sont plus complexes au point de vue de la répartition et du signe de la vitesse vibratoire aux divers points de sa surface ([1]).

Ce résultat théorique est d'accord avec ce fait bien connu, que les vibrations d'un solide de petite dimension, tel qu'un diapason ou une corde vibrante, donnent un son très faible à quelque distance, malgré la grande amplitude de ces vibrations et l'extrême sensibilité de l'oreille, quand ces vibrations ne sont pas transmises à un résonateur ou à une table d'harmonie. Mais la vérification la plus frappante est fournie par cette belle expérience de Leslie :

Un timbre sonne dans un récipient où l'on a raréfié l'air, et on l'entend encore distinctement; en laissant rentrer de l'hydrogène dans le récipient, le son cesse d'être perceptible ([2]).

L'expression de w montre en effet qu'il doit en être ainsi. Cette expression peut s'écrire, en remplaçant E par sa valeur $p_0 \frac{C}{c}$,

$$w = \frac{p_0}{a_3} \frac{8\pi^3 K^2 \varepsilon^4 \frac{C}{c}}{\theta^2}.$$

Dans cette expression, le second facteur a sensiblement la même valeur pour les divers gaz, le corps vibrant étant supposé le même; l'énergie transmise sera donc proportionnelle à la pression et en raison inverse de a^3. Mais, pour l'hydrogène, a^3 est environ cinquante-cinq fois plus grand que pour l'air. On comprend donc que l'air raréfié et réduit, par exemple, à $\frac{1}{10}$ d'atmosphère, donne encore un son beaucoup plus intense que l'hydrogène sous la pression atmosphérique. La différence est, du reste, d'au-

---

([1]) Stokes, *On the communication of vibrations from a vibrating body to a surrounding gas* (*Philosophical Transactions*, 1868). *Voir* aussi *lord Rayleigh, Theory of sound*, t. II, Chap. XVII.

([2]) Stokes et lord Rayleigh, *loc. cit.*

tant plus marquée, comme l'a montré Stokes, que le mouvement du corps vibrant est plus complexe; elle est donc plus grande dans l'expérience de Leslie que pour le centre d'ébranlement que nous avons envisagé.

24. Remarquons enfin que, pour de grandes valeurs de r, l'expression de la vitesse vibratoire étant sensiblement

$$v = \frac{K\varepsilon^2}{r}\,\frac{2\pi}{\lambda}\cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda}\right),$$

l'amplitude de la vibration, toutes choses égales d'ailleurs, est en raison inverse de λ. Ainsi une petite sphère de rayon donné ε, où l'amplitude vibratoire est K, nous donne à distance un mouvement dont l'amplitude est en raison inverse de λ. C'est un résultat important au point de vue du principe de Huygens dont nous nous occuperons bientôt.

25. Dans ce qui précède, nous ne nous sommes occupé que des ondes périodiques formant une suite illimitée. Nous allons maintenant considérer le transport de l'énergie pour un mouvement limité quelconque.

Soient

$$v = \frac{1}{r^2} f(at - r) + \frac{1}{r} f'(at - r),$$

$$s = \frac{1}{ar} f'(at - r)$$

les équations du mouvement. L'énergie dw qui traverse pendant le temps dt une sphère de rayon r est, comme précédemment,

$$dw = 4\pi r^2 (p_0 + \mathrm{E}s) v\, dt.$$

Soient t_1 et t_2 deux époques qui comprennent tout le mouvement au point considéré. L'énergie totale w qui traverse cette sphère sera

$$w = \int_{t_1}^{t_2} dw = 4\pi r^2 p_0 \int_{t_1}^{t_2} v\, dt + 4\pi r^2 \mathrm{E} \int_{t_1}^{t_2} sv\, dt.$$

Comme v et s ne sont différents de zéro qu'entre les limites de temps t_1 et t_2, il en est de même de f et de f'. Le premier terme de l'expression de w est donc

$$4\pi p_0 \int_{t_1}^{t_2} f(at-r)\,dt.$$

Le second terme s'écrit

$$\frac{4\pi E}{a}\left[\int_{t_1}^{t_2} f'^2(at-r)\,dt + \frac{1}{r}\int_{t_1}^{t_2} f(at-r)f'(at-r)\,dt\right].$$

La dernière intégrale est égale à zéro, car elle n'est autre que

$$\frac{1}{2a}[f^2(at_2-r)-f^2(at_1-r)].$$

Il vient donc

$$w = 4\pi p_0 \int_{t_1}^{t_2} f(at-r)\,dt + \frac{4\pi E}{a}\int_{t_1}^{t_2} f'^2(at-r)\,dt.$$

w est donc indépendant de r et mesure l'énergie fournie par la sphère de rayon ε qui joue le rôle de centre d'ébranlement.

26. Considérons maintenant l'onde à un instant donné; soient r_1 et r_2 ses limites actuelles [1]; nous nous proposons de calculer l'énergie w' qu'elle possède en cet instant.

Un élément de volume dV du gaz possède l'énergie cinétique $\frac{1}{2}Dv^2\,dV$, en désignant par D la densité, comme précédemment. D'autre part, si l'on prend ce volume dV sous la pression p_0 du milieu en repos et qu'on lui donne la condensation s, il faudra dépenser le travail $(p_0 s + \frac{1}{2}Es^2)\,dV$; c'est donc l'énergie potentielle de l'élément dV. Le plus

---

[1] Aux limites r_1 et r_2, v et s sont supposés nuls, comme aux limites t_1 et t_2 du numéro précédent; par suite, il en est de même de f et de f'.

souvent on n'écrit que le second terme, $\frac{1}{2}Es^2$, le premier disparaissant d'ordinaire dans l'intégration, mais ici il n'en sera pas de même (¹).

Prenons comme élément de volume la couche comprise entre les sphères de rayon r et $r + dr$. Nous avons

$$w' = 2\pi D \int_{r_1}^{r_2} r^2 v^2 dr + 4\pi p_0 \int_{r_1}^{r_2} r^2 s\, dr + 2\pi E \int_{r_1}^{r_2} r^2 s^2 dr.$$

En intégrant par parties, la première intégrale devient

$$\frac{1}{r_1} f^2(at - r_1) - \frac{1}{r_2} f^2(at - r_2) + \int_{r_1}^{r_2} f'^2(at - r) dr$$
$$= \int_{r_1}^{r_2} f'^2(at - r) dr.$$

La seconde intégrale devient de même

$$\frac{1}{a}\left[r_1 f(at - r_1) - r_2 f(at - r_2) + \int_{r_1}^{r_2} f(at - r) dr \right]$$
$$= \frac{1}{a} \int_{r_1}^{r_2} f(at - r) dr,$$

et la troisième s'écrit

$$\frac{1}{a^2} \int_{r_1}^{r_2} f'^2(at - r) dr.$$

En tenant compte de la relation $a^2 = \frac{E}{D}$, il vient donc

$$w' = 4\pi D \int_{r_1}^{r_2} f'^2(at - r) dr + \frac{4\pi p_0}{a} \int_{r_1}^{r_2} f(at - r) dr.$$

(¹) Pour bien voir le rôle que joue ici ce premier terme, on peut traiter ce problème très simple. Dans un tuyau se trouve un piston derrière lequel est le vide. On déplace le piston en fournissant un certain travail qui doit se retrouver en énergie mécanique dans l'onde, tant que celle-ci n'a pas atteint l'extrémité du tuyau. Si le déplacement est lent, $\int v^2$ et $\int s^2$ deviennent négligeables, et le terme $p_0 \int s$ reste seul. L'énergie de l'onde peut, comme on le voit, être positive ou négative.

On voit que w' garde la même valeur pendant la propagation de l'onde. Pour comparer w et w', posons $z = at - r$, et soient z_1 et z_2 les limites en deçà et au delà desquelles, le mouvement étant nul, on a

$$f(z) = f'(z) = 0.$$

On aura, pour w,

$$z_1 = at_1 - r, \qquad z_2 = at_2 - r,$$

et pour w'

$$z_1 = at - r_2, \qquad z_2 = at - r_1.$$

Les deux expressions deviennent

$$w = \frac{4\pi p_0}{a}\int_{z_1}^{z_2} f(z)\,dz + \frac{4\pi E}{a^2}\int_{z_1}^{z_2} f'^2(z)\,dz,$$

$$w' = -\frac{4\pi p_0}{a}\int_{z_2}^{z_1} f(z)\,dz - 4\pi D\int_{z_2}^{z_1} f'^2(z)\,dz.$$

On a donc $w = w'$, comme on pouvait le prévoir, puisque le travail fourni par le centre d'ébranlement doit se retrouver dans l'onde en énergie mécanique.

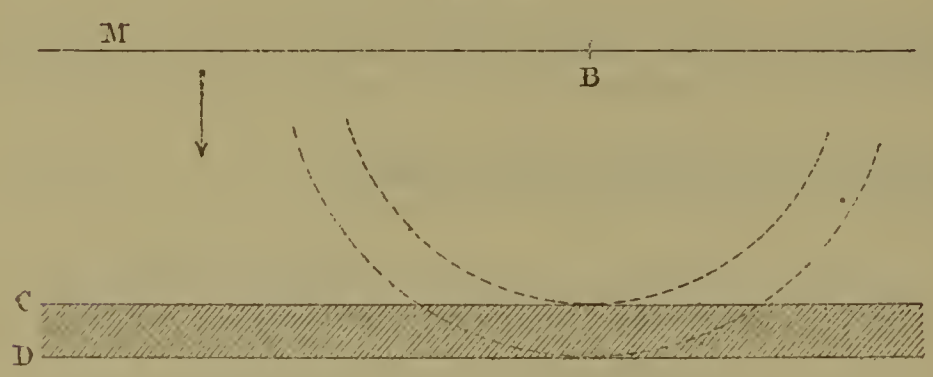
DU PRINCIPE DE HUYGENS.

27. On sait que le principe de Huygens, tel qu'on l'envisage d'ordinaire en Physique, consiste à regarder comme un centre d'ébranlement chaque élément d'une surface d'onde et à composer en un point donné ces mouvements élémentaires pour former l'expression du mouvement réel en ce point.

Dans les idées généralement admises sur la propagation des ondes sphériques parties d'un centre d'ébranlement, ce principe présente deux graves difficultés que nous allons rappeler. Nous montrerons ensuite que ces difficultés sont dues à la loi admise pour les ondes sphériques, et qu'elles disparaissent si l'on applique à ces ondes élémentaires la loi véritable que nous venons d'examiner en détail.

1° Supposons qu'il s'agisse d'étudier, au moyen du principe de Huygens, la propagation d'une onde, limitée dans le sens normal à sa surface. Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse d'une onde plane; soit M le plan parallèle à l'onde, dont chaque élément sera regardé comme un centre d'ébranlement (*fig.* 4).

Fig. 4.



A un certain moment, l'onde sera parvenue à la position CD, et la seule partie du milieu qui se trouve ébranlée à ce moment est l'espace compris entre ces deux plans, qui est ombré sur la figure. D'autre part, nous regardons ce mouvement comme produit par les ondes élémentaires parties des divers points de M. Figurons une de ces ondes, partie du point B; elle est comprise entre deux sphères tangentes aux plans C et D, et il en est de même de toutes les autres ondes élémentaires.

Toutes ces ondes doivent produire un repos parfait entre les plans C et M, et c'est là qu'est la difficulté.

Pour préciser la question, supposons que l'onde plane considérée soit uniquement condensée, et que, par suite, la vitesse vibratoire y ait partout le même signe. Dans la manière de voir généralement adoptée, les ondes élémentaires auront un mouvement semblable à celui de leur centre d'ébranlement; la vitesse vibratoire y aura partout le même signe et elles seront uniquement condensées. Mais, dès lors, il est évident que la condensation ne peut être nulle en aucun point compris entre les plans C et M,

puisqu'en ce point elle est la somme de condensations positives, et on pourrait en dire autant de la vitesse vibratoire. Ainsi, dans l'hypothèse ordinairement admise, le principe de Huygens ne peut être exact pour une onde limitée, et cette difficulté a été souvent signalée.

2° Lorsqu'il s'agit d'une suite indéfinie d'ondes sinusoïdales, de même période et de même amplitude, cette difficulté n'existe plus, et l'on sait que l'on peut rendre compte de la propagation des ondes en admettant que, si la vitesse vibratoire sur la surface d'onde est

$$K \sin 2\pi \frac{t}{\theta},$$

la vitesse vibratoire envoyée par un élément σ à la distance r est

$$K \frac{\sigma}{\lambda r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + \frac{1}{4}\right)(^1).$$

Ceci suppose, d'ailleurs, que la distance du point considéré à la surface d'onde est très grande, sans quoi le calcul donnerait un résultat différent, comme nous le montrerons tout à l'heure, par un exemple.

Ici se présente une difficulté nouvelle. Dans la manière de voir habituelle, cette avance d'un quart de période, qui se trouve dans l'expression du mouvement reçu de l'élément σ, doit provenir du centre d'ébranlement lui-même, et il en est de même pour le facteur $\frac{1}{\lambda}$. Ainsi le centre d'ébranlement doit avoir une avance d'un quart de vibration sur le mouvement réel existant sur l'élément σ, et, de plus, l'amplitude de sa vibration doit être inversement proportionnelle à λ. On masque cette difficulté en disant qu'il s'agit là de centres d'ébranlement fictifs, mais, à un certain

(1) Nous aurons l'occasion de revenir sur cette formule à propos des ondes lumineuses (n° 36).

point de vue, l'élément σ peut bien être regardé comme un centre réel d'ondes élémentaires, comme toute portion ébranlée d'un milieu élastique. Toujours est-il qu'on ne voit nullement la raison d'être de ce facteur $\frac{1}{\lambda}$ et de cette avance d'un quart de période, qui ne sont justifiés que par la nécessité d'obtenir le résultat prévu.

Pourquoi sommes-nous obligé d'attribuer à l'élément σ un autre mouvement que celui qu'il possède en réalité?

28. La théorie des ondes sphériques résout ces deux difficultés avec une simplicité extrême. Pour la première, il suffit de se rappeler qu'une onde sphérique limitée a nécessairement des parties condensées et dilatées (n° 11). Par suite, il n'y a plus de difficulté à ce que la somme algébrique de toutes les condensations, produites en un point donné par les ondes élémentaires, soit nulle, et l'on peut en dire autant pour la vitesse vibratoire. Nous montrerons du reste, par un calcul rigoureux, dans le cas d'une onde plane, que le principe de Huygens rend parfaitement compte de la propagation de cette onde, si l'on emploie les formules exactes des ondes sphériques.

La seconde difficulté s'évanouit de même. Considérons un centre d'ébranlement, c'est-à-dire une petite sphère vibrante comme celle que nous avons envisagée, remplaçant l'élément σ; supposons que la vitesse vibratoire y soit précisément $K \sin 2\pi \frac{t}{\theta}$, comme sur l'élément σ. L'expression du mouvement envoyé à la distance r sera

$$v = K\varepsilon^2 \left[\frac{1}{r^2} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} \right) + \frac{1}{r} \frac{2\pi}{\lambda} \cos 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} \right) \right],$$

et, pour une grande valeur de r, on aura simplement

$$v = K\varepsilon^2 \frac{2\pi}{\lambda r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + \frac{1}{4} \right).$$

Cette expression est précisément celle dont on a besoin si l'on fait $2\pi\varepsilon^2 = \sigma$.

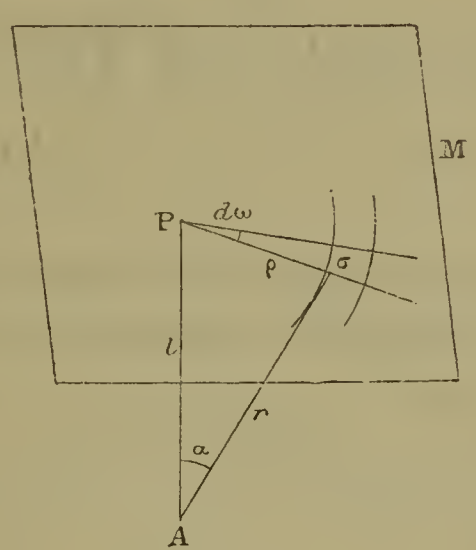
Il faut que la petite sphère qui remplace l'élément σ soit telle que sa demi-surface soit égale à σ; c'est la relation qu'on aurait choisie *a priori*, sachant que l'élément σ n'agit que par une de ses faces.

Ainsi *le centre d'ébranlement a bien la phase et l'amplitude du mouvement existant réellement sur* σ; *le facteur* $\frac{1}{\lambda}$ *et l'avance d'un quart de période s'introduisent pendant la propagation de l'onde sphérique et résultent des lois de cette propagation.*

29. Il nous reste à montrer que le principe de Huygens, si l'on fait usage des formules exactes des ondes sphériques, rend compte rigoureusement de la propagation d'une onde sonore plane quelconque.

Soit P le pied de la perpendiculaire abaissée du point A sur le plan M de l'onde (*fig.* 5); désignons par l la lon-

Fig. 5.



gueur AP. Menons du point P dans le plan M deux droites faisant entre elles un angle infiniment petit $d\omega$, et traçons du point P comme centre les circonférences de rayons ρ et $\rho + d\rho$; prenons pour élément σ l'espace compris entre ces quatre lignes; soient r et $r + dr$ les distances du point

A aux deux extrémités de l'élément σ. Nous aurons

$$\sigma = d\omega\,\rho\,d\rho = d\omega\,r\,dr,$$

d'après la relation

$$r^2 = \rho^2 + l^2.$$

Soit

$$V_1 = F(t)$$

la vitesse vibratoire sur le plan M. La vitesse envoyée par l'élément σ sera

$$v = \frac{\sigma}{2\pi}\left[\frac{1}{r^2}F\left(\frac{at-r}{a}\right) + \frac{1}{r}F'\left(\frac{at-r}{a}\right)\right].$$

La vibration partie de σ qui arrive au point A est dirigée suivant la droite Aσ; sa composante suivant PA, qui subsistera seule dans l'intégration, est $v\cos\alpha$, et l'on a

$$\cos\alpha = \frac{l}{r}.$$

On a donc, pour la vitesse V_2 au point A,

$$V_2 = \int\int v\cos\alpha = \frac{l}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\omega \int_l^{\infty}\left[\frac{1}{r^2}F\left(\frac{at-r}{a}\right) + \frac{1}{r}F'\left(\frac{at-r}{a}\right)\right]dr.$$

L'intégration, par rapport à ω, s'effectue immédiatement; dans la seconde intégrale, la quantité sous le signe $\int$, est la différentielle de

$$-\frac{1}{r}F\left(\frac{at-r}{a}\right)\text{(1)}.$$

Il vient donc

$$V_2 = F\left(\frac{at-l}{a}\right),$$

ce qui est bien l'expression qu'on devait obtenir.

---

(1) On se souvient que F' désigne la dérivée de F, par rapport à $at - r$.

On trouve de même pour la condensation S_2,

$$S_2 = \frac{1}{a} F\left(\frac{at - l}{a}\right),$$

à la condition toutefois que $F(-\infty)$ soit nul, c'est-à-dire que le mouvement ait commencé sur le plan M à une époque déterminée.

30. On peut montrer aisément que, même dans le cas d'ondes sinusoïdales, où l'on a sur le plan M

$$V_1 = K \sin 2\pi \frac{t}{\theta},$$

la formule usuelle du principe de Huygens ne rend compte de la propagation que d'une manière approximative. En effet, la vitesse envoyée par l'élément σ étant, dans cet ordre d'idées,

$$v = \frac{K\sigma}{\lambda r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + \frac{1}{4}\right),$$

on aura, comme tout à l'heure, au point A

$$\begin{aligned} V_2 = \int\int v \cos\alpha &= \frac{Kl}{\lambda} \int_0^{2\pi} d\omega \int_l^\infty \frac{1}{r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + \frac{1}{4}\right) dr \\ &= \frac{2\pi K l}{\lambda} \left[\sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} + \frac{1}{4}\right) \int_l^\infty \frac{1}{r} \cos 2\pi \frac{r}{\lambda} dr \right. \\ &\qquad \left. - \cos 2\pi \left(\frac{t}{\theta} + \frac{1}{4}\right) \int_l^\infty \frac{1}{r} \sin 2\pi \frac{r}{\lambda} dr \right]. \end{aligned}$$

Ces intégrales sont de la forme

$$\int \frac{\cos mx}{x} dx \qquad \text{et} \qquad \int \frac{\sin mx}{x} dx;$$

ce sont des transcendantes bien connues en Analyse, qui ne peuvent aucunement se réduire aux valeurs qui seraient nécessaires pour qu'on eût

$$V_2 = K \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda}\right).$$

Les formules usuelles ne sont donc applicables que comme limite, pour de grandes valeurs de l, ce qui suffit du reste dans les applications; elles se confondent alors avec les formules exactes.

Ainsi le principe de Huygens permet de rendre compte d'une manière rigoureuse et complète de la propagation d'une onde plane, pourvu qu'on attribue aux ondes sphériques leur véritable loi de propagation; le mouvement qu'il faut alors attribuer aux centres d'ébranlement sur le plan M est précisément le mouvement réel existant sur ce plan. Tout ceci forme une confirmation importante de l'exactitude des résultats obtenus précédemment.

PASSAGE D'UNE ONDE PAR UN FOYER.

31. Nous traiterons ce problème d'une manière plus générale par l'application du principe de Huygens, en nous occupant des ondes lumineuses. Ici, nous envisagerons seulement les ondes sphériques, et nous ferons usage de leurs formules générales établies au n° 3.

Considérons une onde convergente et une onde divergente ayant même centre (*fig.* 6); leurs vitesses vibratoires v_1 et v_2 seront données par les formules générales

$$v_1 = -\frac{1}{r_2} f_1(at + r) + \frac{1}{r} f'_1(at + r),$$

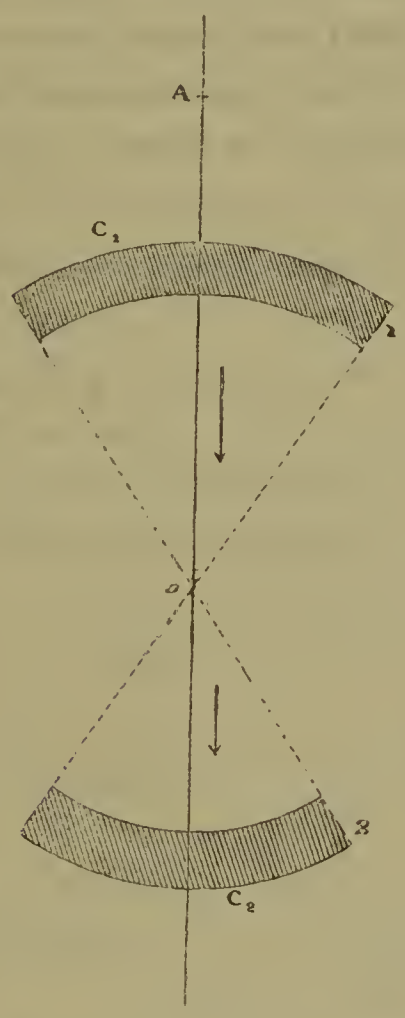
$$v_2 = \frac{1}{r_2} f_2(at - r) + \frac{1}{r} f'_2(at - r).$$

Ici, le centre O n'est pas occupé par un centre d'ébranlement, et l'onde convergente 1 est supposée produite par un ébranlement antérieur du milieu. Cette onde, après avoir atteint le centre O, donnera une onde divergente. Quelles conditions doivent être remplies pour que l'onde 2 soit précisément cette onde?

Nous avons représenté dans la figure les ondes 1 et 2, en supposant, pour plus de clarté, qu'elles sont limitées dans

le sens du rayon vecteur; nous n'avons aussi représenté qu'une portion de ces ondes; mais il faut supposer, pour que les formules précédentes soient rigoureuses, que ce sont des sphères entières.

Fig. 6.



Considérons une sphère de rayon r, ayant son centre en O. Le volume d'air qui en sort pendant le temps dt est

$$4\pi r^2(v_1+v_2)\,dt$$
$$= 4\pi\,dt\,[-f_1(at+r)+f_2(at-r)+rf_1'(at+r)+rf_2'(at-r)]$$

Dans cette expression, le coefficient de dt doit s'évanouir en même temps que r; il faut donc que l'on ait

$$f_1(at)=f_2(at),$$

et l'expression de v_2 s'écrira

$$v_2 = \frac{1}{r_2} f_1(at - r) + \frac{1}{r} f'_1(at - r).$$

32. Ceci établi, supposons que l'onde convergente 1, au lieu de former une sphère entière, constitue seulement une calotte sphérique C_1, un peu grande, comme sur la figure. Les formules rigoureuses du mouvement seraient fort complexes, car elles exprimeraient tous les effets de la diffraction sur le trajet de l'onde; mais nous pourrons nous en passer. Soit C'_1 la portion de l'onde 1 qui manque ici, c'est-à-dire celle qui, jointe à C_1, formerait une onde sphérique parfaite. Dans ce cas, l'onde 2 formerait aussi une sphère entière, et, d'après le principe de la superposition des petits mouvements, cette onde sphérique entière est la superposition des mouvements que donneraient les ondes C_1 et C'_1 prises séparément. Mais C'_1 seule ne donnerait pas de mouvement sensible sur la calotte C_2 opposée à C_1, sauf vers les bords, en raison de la diffraction; par suite, le mouvement sur C_2 est, sauf vers les bords, le même que si C_1 formait une sphère entière; ainsi la propagation de l'onde se fait comme si elle était illimitée, ce qu'on pouvait, d'ailleurs, penser. Dès lors les formules précédentes nous apprendront ce que sera devenue l'onde au delà du foyer.

33. Pour comparer plus aisément les mouvements sur les ondes 1 et 2, nous les rapporterons à un seul axe de coordonnées, comme on le fait d'ordinaire. Soit A un point quelconque éloigné du côté d'où vient l'onde convergente; il suffira de considérer les points du milieu qui se trouvent sur la droite indéfinie AO. Soit x la distance d'un de ces points au point A, et x_0 la distance AO; nous avons, pour l'onde 1,

$$r = x_0 - x,$$

et, pour l'onde 2,

$$r = x - x_0.$$

D'après cela, les expressions de v_1 et de v_2 s'écrivent

$$v_1 = -\frac{1}{r^2} f_1(at - x + x_0) + \frac{1}{r} f'_1(at - x + x_0),$$

$$v_2 = \frac{1}{r^2} f_1(at - x + x_0) + \frac{1}{r} f'_1(at - x + x_0);$$

mais v_1 et v_2 étaient, par définition, comptés positivement dans le sens des r croissants; pour qu'ils soient tous deux comptés positivement dans le sens des x croissants, il faut changer le signe de v_1, et l'on a finalement

$$v_1 = \frac{1}{r^2} f_1(at - x + x_0) - \frac{1}{r} f'_1(at - x + x_0),$$

$$v_2 = \frac{1}{r^2} f_1(at - x + x_0) + \frac{1}{r} f'_1(at - x + x_0).$$

34. Si l'on considère les ondes à une grande distance du centre O, ces formules deviennent

$$v_1 = -\frac{1}{r} f'_1(at - x + x_0),$$

$$v_2 = \frac{1}{r} f'_1(at - x + x_0);$$

elles expriment que, étant donnée l'onde convergente, l'onde divergente est la même, à l'amplitude près, que si la propagation se faisait comme pour une onde plane, mais *avec un changement de signe de la vitesse vibratoire*, et aussi de la condensation, comme on le verra aisément. Ce qu'on peut exprimer brièvement en disant que *le passage de l'onde au foyer produit un changement de signe.*

S'il s'agit d'ondes sinusoïdales, on aura

$$v_1 = \frac{K}{r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{x}{\lambda}\right),$$

$$v_2 = -\frac{K}{r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{x}{\lambda}\right).$$

Le changement de signe qui se produit au passage de

l'onde dans le foyer s'interprète ici de la manière suivante : Les ondes convergentes sont assujetties aux mêmes lois de propagation que les ondes divergentes ([1]), et la vitesse anomale de propagation leur a fait gagner une avance de $\frac{\lambda}{4}$ à leur arrivée au centre o; les ondes divergentes parties de ce centre gagnent de même une avance de $\frac{\lambda}{4}$; ce qui fait en tout $\frac{\lambda}{2}$. On pourrait objecter que, en raison de la diffraction, le mouvement est très complexe au voisinage du centre O, et que là il n'y a plus d'ondes à proprement parler; mais nous venons de voir que la propagation s'effectue, néanmoins, comme pour une onde sphérique entière, pour laquelle cette difficulté n'existe pas.

DEUXIÈME PARTIE.

ONDES LUMINEUSES.

35. Dans la première Partie de ce Travail, nous avons pu faire usage de la théorie mécanique du son, aujourd'hui bien établie. La théorie mathématique de la lumière est loin de donner ainsi un point de départ certain, et le problème de la propagation des ondes sphériques ne pourrait être traité rigoureusement qu'en faisant certaines hypothèses qui laisseraient des doutes sur le résultat final. Nous nous bornerons, ici, à traiter la question par l'application du principe de Huygens, et par une autre méthode plus rigoureuse fondée sur la considération des ondes planes.

([1]) On le verra aisément en appliquant aux ondes convergentes le calcul du n° 16.

APPLICATION DU PRINCIPE DE HUYGENS AUX ONDES LUMINEUSES.

36. Dans l'application du principe de Huygens aux ondes lumineuses, il suffit toujours de considérer les ondes élémentaires à une distance r de leur centre d'ébranlement, très grande vis-à-vis de λ; dès lors il suffit de connaître les expressions *limites* de ces ondes. On sait que, la vitesse vibratoire sur la surface d'onde prise pour origine étant $v = K \sin 2\pi \frac{t}{\theta}$, il faut et il suffit, pour rendre compte de la propagation des ondes dans les conditions ordinaires, que la vitesse reçue d'un élément σ de cette surface soit, à la distance r,

$$v = \frac{K\sigma}{\lambda r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + \frac{1}{4}\right).$$

En admettant, comme on le fait d'ordinaire, que les lois de la propagation normale s'appliquent à ces ondes élémentaires, il faut donc que le centre d'ébranlement possède une avance d'un quart de période sur le mouvement réel existant sur σ, et que son amplitude vibratoire soit proportionnelle à $\frac{1}{\lambda}$ [1]. Nous avons vu, pour les ondes sonores (n° 28), comment les formules exactes des ondes sphériques rendent compte de ces particularités, et nous n'y reviendrons pas ici.

---

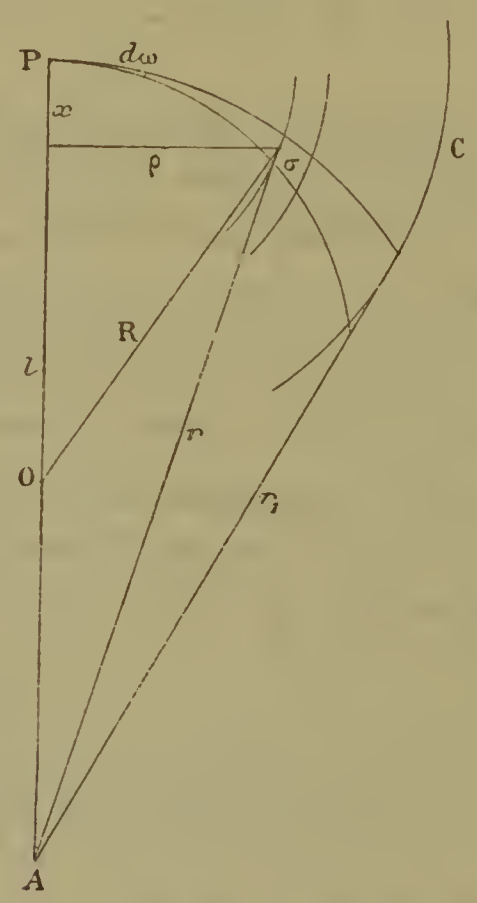
[1] L'existence du facteur $\frac{1}{\lambda}$ paraît avoir été signalée par Poisson dans sa controverse avec Fresnel (*Œuvres de Fresnel*, t. II, p. 209). L'avance d'un quart de période a été indiquée par Fresnel, d'une manière un peu obscure à la vérité (*Œuvres*, t. I, p. 196), et souvent établie depuis lors. M. Mascart a remarqué ce fait important que, si l'on considère une onde sphérique convergente et qu'on veuille calculer le mouvement au delà du foyer, il faut, au lieu de cette avance, supposer un retard d'un quart de période, pour avoir la loi de la propagation normale, regardée comme exacte. (MASCART, *Traité d'Optique*, t. I, p. 260).

Dans l'application de la formule précédente, on suppose de plus que les vitesses reçues des divers éléments de la surface d'onde s'ajoutent algébriquement, comme si ces vitesses étaient parallèles; c'est une approximation nécessaire en l'absence des expressions rigoureuses des ondes élémentaires, et qu'on peut justifier par certains raisonnements bien connus que nous ne reproduirons pas.

ONDES SPHÉRIQUES.

37. Ceci admis, nous pouvons traiter d'une manière rigoureuse le cas de la propagation des ondes sphériques, que nous supposerons d'abord convergentes. Considérons

Fig. 7.



une surface d'onde, dont le rayon est R et le centre O (*fig.* 7); nous la supposerons limitée par un certain contour C tracé sur la surface de la sphère, comme si l'onde rencontrait un écran percé d'une ouverture. Soit A le

point où nous voulons étudier le mouvement, et P le pôle de l'onde; posons $AP = l$.

Par la droite AP menons deux plans faisant un angle infiniment petit $d\omega$, qui traceront sur la sphère deux arcs de grand cercle.

D'autre part, menons deux plans infiniment voisins, normaux à AP, qui traceront sur la sphère deux cercles de rayons ρ et $\rho + d\rho$; l'élément σ sera compris entre ces quatre lignes. Appelons x et $x + dx$ les distances de ces deux plans au point P; soient r et $r + dr$ les distances du point A aux deux extrémités de l'élément σ.

Nous avons les relations

$$R^2 = \rho^2 + (R - x)^2, \qquad r^2 = \rho^2 + (l - x)^2,$$

d'où

$$dx = \frac{r\,dr}{R - l}.$$

L'élément σ est la fraction $\frac{d\omega}{2\pi}$ de la zone comprise entre les deux cercles de rayons ρ et $\rho + d\rho$, dont la surface est $2\pi R\,dx$; ainsi

$$\sigma = R\,dx\,d\omega = \frac{R}{R - l}\,r\,dr\,d\omega.$$

Soit

$$K \sin 2\pi \frac{t}{\theta}$$

la vitesse vibratoire sur la sphère; la vitesse reçue au point A de l'élément σ sera

$$v = \frac{K\sigma}{\lambda r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + \frac{1}{4}\right),$$

et la vitesse résultante V sera

$$V = \frac{K}{\lambda}\,\frac{R}{R - l} \int_0^{2\pi} d\omega \int_l^{r_1} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + \frac{1}{4}\right) dr,$$

en désignant par r_1 la distance du point A au contour

limite C, au point où ce contour est rencontré par le fuseau $d\omega$.

En effectuant le calcul, il vient

$$V = K \frac{R}{R-l} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda}\right) - \frac{K}{2\pi} \frac{R}{R-l} \int_0^{2\pi} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r_1}{\lambda}\right) d\omega \text{ (1)}.$$

38. Dans cette expression, le premier terme est indépendant du contour C qui limite l'onde, et le second terme dépend de ce contour; ces deux termes représentent deux mouvements qui se superposent au point A. Ces deux mouvements auraient même amplitude si l'on avait $r_1 =$ const., c'est-à-dire si le point A était au centre de l'onde, ou si le contour C était une circonférence ayant son centre en P; sauf dans ces deux cas, le second terme sera négligeable si le contour C est assez éloigné du pôle P, car les éléments de l'intégrale seront alternativement positifs et négatifs, et se détruiront sensiblement. Le premier terme exprime donc la vitesse vibratoire en A, quel que soit le contour qui limite l'onde, pourvu que ce contour soit éloigné du pôle et ne soit pas, en totalité ou en partie, une circonférence ayant son centre au pôle ou près de ce point, et que le point A soit éloigné du foyer.

En désignant par R′ le rayon de l'onde au point A, on a, en deçà du foyer, $R' = R - l$, et, au delà du foyer, $R' = l - R$.

L'expression du mouvement en A est donc

$$V = \pm K \frac{R}{R'} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda}\right),$$

le double signe correspondant aux deux positions du point A. Ainsi *le passage de l'onde par son foyer produit un changement de signe de la vitesse vibratoire.*

---

(1) On retrouve la même formule pour les ondes divergentes, seulement $\frac{R}{R-l}$ se trouve remplacé par $\frac{R}{R+l}$.

Au centre O lui-même, l'expression de V se présente sous une forme indéterminée, mais il est aisé d'obtenir directement l'expression

$$V = S\frac{K}{\lambda R}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{R}{\lambda} + \frac{1}{4}\right),$$

où S désigne la surface libre de l'onde.

Ainsi le mouvement au centre O possède une avance d'un quart de période sur ce qu'il serait si les ondes se propageaient avec la vitesse constante $a = \frac{\lambda}{\theta}$; ceci nous montre évidemment que le changement de signe au foyer doit être attribué à une avance de $\frac{\lambda}{2}$, prise par l'onde sphérique, et non à un retard de $\frac{\lambda}{2}$. Ces résultats sont bien d'accord avec ceux que nous avaient fournis les ondes sonores, indépendamment du principe de Huygens.

ONDES NON SPHÉRIQUES.

39. Nous allons maintenant traiter le cas général, en faisant usage de la méthode d'approximation usitée dans les calculs de diffraction, et nous considérerons d'abord une onde linéaire sensiblement circulaire.

Soit une pareille onde linéaire, A un point éloigné où chaque élément dx de l'onde envoie le mouvement élémentaire

$$v = \frac{k\,dx}{r}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + n\right),$$

k et n étant des constantes, et r la distance de A à l'élément dx. Le pôle de l'onde étant P, soit x la distance de l'élément au point P, comptée positivement ou négativement, suivant le sens considéré. La vitesse en A sera

$$V = k\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{r}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda} + n\right)dx.$$

Les limites $-\infty$ et ∞ sont prises ici à la place des limites réelles de l'onde; on peut justifier cette substitution, comme on sait, en remarquant que la partie efficace de l'onde se réduit au voisinage du pôle; pour la même raison, on peut remplacer $\frac{1}{r}$ par $\frac{1}{l}$, en désignant toujours par l la distance AP, et poser $r = l \pm mx^2$, m étant une constante positive. Le signe supérieur conviendra ici, et par la suite, au cas où la distance AP est un minimum, le signe inférieur au cas où c'est un maximum.

Il vient donc

$$V = \frac{k}{l}\left[\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda} + n\right)\int_{-\infty}^{\infty} \cos 2\pi \frac{mx^2}{\lambda}\,dx \right.$$
$$\left. \mp \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda} + n\right)\int_{-\infty}^{\infty} \sin 2\pi \frac{mx^2}{\lambda}\,dx\right].$$

Si l'on pose $y^2 = \frac{4mx^2}{\lambda}$, ces intégrales définies deviennent, au facteur près $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda}{m}}$,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cos^2 \frac{\pi}{2} y^2\,dy \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \sin^2 \frac{\pi}{2} y^2\,dy.$$

Ce sont les intégrales de Fresnel, toutes deux égales à l'unité. Il vient donc

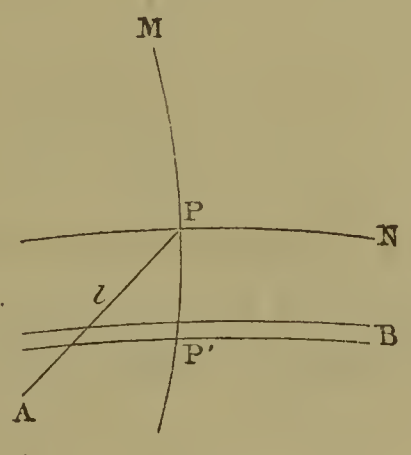
$$V = \frac{k}{2l}\sqrt{\frac{\lambda}{m}}\left[\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda} + n\right) \mp \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda} + n\right)\right]$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\,\frac{k}{l}\sqrt{\frac{\lambda}{m}}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda} + n \mp \frac{1}{8}\right).$$

Le mouvement en A a donc un retard ou une avance de $\frac{1}{8}$ de période par rapport au mouvement reçu du pôle P, suivant que AP est un minimum ou un maximum.

40. Considérons maintenant une onde de forme quelconque (*fig.* 8); soit P son pôle par rapport au point A. Par la ligne AP menons les deux plans qui déterminent

les sections principales M et N de la surface. Nous supposerons que celle-ci est assez régulière pour que l'un de ces plans, par exemple le premier, soit sensiblement un plan de symétrie, et pour que les rayons de courbure principaux soient à peu près constants aux divers points de la surface. Par des points équidistants sur M menons les sections principales normales à M; nous divisons ainsi la surface d'onde en bandes très étroites. Une quelconque B de ces bandes peut être envisagée comme une onde linéaire, et la vitesse vibratoire qu'elle envoie en A est, à

Fig. 8.



à l'amplitude près, la même que celle qu'enverrait un élément σ situé au pôle P' de cette onde linéaire, en tenant compte toutefois du retard ou de l'avance de $\frac{1}{8}$ de période.

Tous ces éléments σ rangés sur M forment à leur tour une onde linéaire qui obéit aux mêmes lois. De là résulte que la vitesse vibratoire en A sera proportionnelle à celle qu'enverrait un élément de surface placé au pôle P, avec une variation de phase ainsi déterminée :

Premier cas. — La distance AP est un minimum à la fois pourM et pour N; on aura un *retard* de $\frac{1}{4}$ de période.

Deuxième cas. — AP est un minimum pour une des lignes M ou N et un maximum pour l'autre; on n'aura ni avance ni retard.

Troisième cas — AP est un maximum pour M et N; on aura une *avance* de $\frac{1}{4}$ de période.

Soit maintenant, à l'amplitude près, $\sin 2\pi \frac{t}{\theta}$ la vitesse vibratoire sur la surface d'onde. L'élément placé en P enverra la vitesse $\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{4}\right)$; on aura donc, à l'amplitude près, pour la vitesse au point A, dans le premier cas,

$$\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda}\right);$$

dans le deuxième cas,

$$\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{4}\right) = \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l - \frac{\lambda}{4}}{\lambda}\right);$$

dans le troisième cas,

$$\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{2}\right) = \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{l - \frac{\lambda}{2}}{\lambda}\right).$$

Mais, pour passer du premier cas au deuxième, ou du deuxième au troisième, il faut traverser une ligne focale. Ainsi, *le passage à travers chaque ligne focale produit une avance de $\frac{1}{4}$ de période, ou, en d'autres termes, donne au mouvement une avance de $\frac{\lambda}{4}$.* Si l'onde est sphérique, les deux lignes focales coïncident et forment le foyer; par suite, le passage au foyer donne une avance de $\frac{\lambda}{2}$, comme nous l'avons vu déjà.

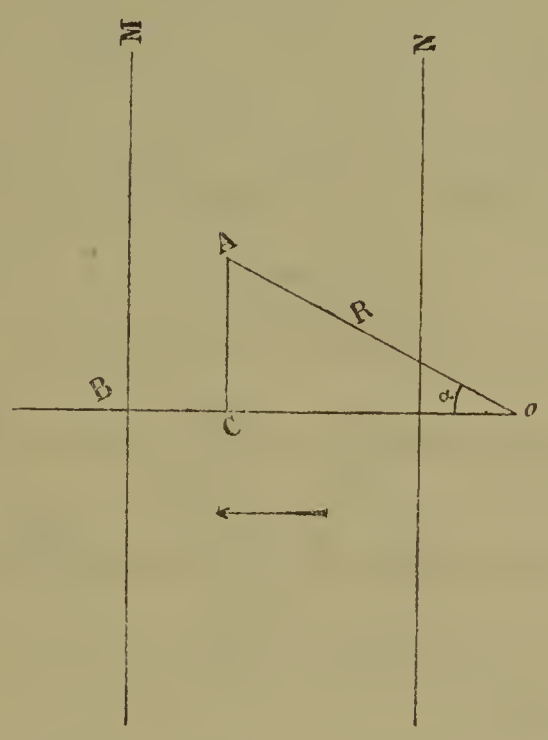
AUTRE DÉMONSTRATION.

41. On fait souvent usage en Physique mathématique, pour former l'expression d'un mouvement vibratoire, d'une méthode qui consiste à regarder ce mouvement comme formé par la superposition d'une infinité d'ondes planes. Nous allons étudier ainsi la propagation des ondes cylindriques. Il suffira de considérer ce qui se passe dans le plan de la figure, qui est normal en O à l'axe du cylindre (*fig.* 9).

Les mouvements élémentaires que nous considérons ici

sont des systèmes d'ondes planes normaux au plan de la figure. Un quelconque de ces systèmes est, à l'origine du temps, limité par deux plans indéfinis M et N, et, pour définir son mouvement, il suffira de considérer ce qui se passe sur la droite oB normale aux ondes planes, droite que nous appellerons *axe du système*. Sur cette droite on aura, entre les plans M et N, $v = k \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda}\right)$, r désignant comme toujours la distance du point considéré au

Fig. 9.



centre o; les constantes k, θ et λ ont la même valeur pour tous les systèmes.

Ces systèmes sont uniformément répartis dans l'espace, de telle sorte qu'un angle α, mené du centre o, contient les axes de $n\alpha$ systèmes, n étant une constante.

42. Ceci posé, calculons le mouvement résultant en un point quelconque A. De ce point menons AC perpendiculaire sur l'axe oB d'un des systèmes; soit α l'angle AoB et R la longueur oA. Le mouvement du système en A est le même qu'en C, c'est-à-dire

$$v = k \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{R \cos \alpha}{\lambda}\right).$$

Le signe de v dépend donc du système considéré, c'est-à-dire de la valeur de α. Soient α_1, α_2, α_3, ... les valeurs croissantes de α à partir de zéro, pour lesquelles v change de signe; les angles α_1, $\alpha_2 - \alpha_1$, $\alpha_3 - \alpha_2$, $\alpha_4 - \alpha_3$, ... sont ici l'équivalent des arcs que l'on considère dans l'application du principe de Huygens aux ondes linéaires [1]; ces angles donnent des vitesses alternativement positives et négatives, et qui décroissent rapidement en tendant vers l'égalité en valeur absolue; il suffit donc de considérer les premiers de ces angles, comme on peut se borner aux premiers arcs dans l'application du principe de Huygens. De là résulte : 1° que nous pouvons supposer les vitesses v simplement parallèles, et les ajouter algébriquement au point A; 2° que nous pouvons écrire : $\cos\alpha = 1 - \frac{\alpha^2}{2}$ et intégrer par rapport à α de zéro à ∞. Il vient alors, pour la vitesse V au point A,

$$\begin{aligned} V &= 2nk\left[\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{R}{\lambda}\right)\int_0^\infty \cos 2\pi \frac{R\alpha^2}{2\lambda}\,d\alpha \right. \\ &\qquad \left. + \cos 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{R}{\lambda}\right)\int_0^\infty \sin 2\pi \frac{R\alpha^2}{2\lambda}\,d\alpha\right] \\ &= nk\sqrt{\frac{\lambda}{R}}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{R}{\lambda} + \frac{1}{8}\right) \text{[2]}. \end{aligned}$$

43. L'expression de V est bien celle d'ondes cylindriques divergentes, mais elle présente une particularité remarquable. Dans l'ordre d'idées où nous sommes actuellement, chaque onde cylindrique est l'enveloppe d'une infinité d'ondes planes; on pouvait penser que le mouvement au point A serait celui de l'onde plane tangente à l'onde cylindrique en ce point; on voit, au contraire, que ce mouvement en A possède une avance de $\frac{1}{8}$ de période.

---

(1) α_1 équivaut seulement à la moitié du premier arc.

(2) Le raisonnement qui précède suppose que R est grand vis-à-vis de λ; la formule n'est donc plus exacte près du centre o.

S'il s'agissait d'ondes convergentes, il faudrait changer r en $-r$, et il viendrait

$$V = nk\sqrt{\frac{\lambda}{R}}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{R}{\lambda} - \frac{1}{8}\right);$$

on aurait un retard de $\frac{1}{8}$ de période au lieu de l'avance du cas précédent.

Considérons maintenant des ondes cylindriques convergentes qui, au bout du temps Δt, sont devenues divergentes après avoir traversé la ligne focale; elles sont formées par la superposition des mêmes systèmes d'ondes planes, qui ont effectué chacun un chemin $a\Delta t$; mais, par rapport à ces ondes planes, les ondes cylindriques possédaient un retard de $\frac{1}{8}$ de période, et elles possèdent maintenant une avance de $\frac{1}{8}$ de période; elles ont donc pris une avance de $\frac{1}{4}$ de période en traversant la ligne focale. Nous retrouvons donc ainsi le résultat établi d'une autre manière.

On pourrait étendre ce raisonnement aux ondes sphériques, mais nous nous bornerons au cas que nous venons de traiter. Cette méthode présente, sur le principe de Huygens, l'avantage de ne faire intervenir aucune hypothèse autre que la possibilité de la propagation des ondes planes dans le milieu considéré, qui existe dans toutes les théories; il n'y aurait à y changer que quelques mots pour l'appliquer à la théorie électromagnétique de la lumière.

EXPÉRIENCES D'INTERFÉRENCES, APPAREIL DES DEUX MIROIRS PLAN ET CONCAVE.

44. Nous venons de voir que, pour obtenir les conditions d'interférence de deux rayons, il faut retrancher du chemin géométrique parcouru par eux une longueur de $\frac{\lambda}{2}$ s'ils passent par un foyer, et une longueur de $\frac{\lambda}{4}$ s'ils passent

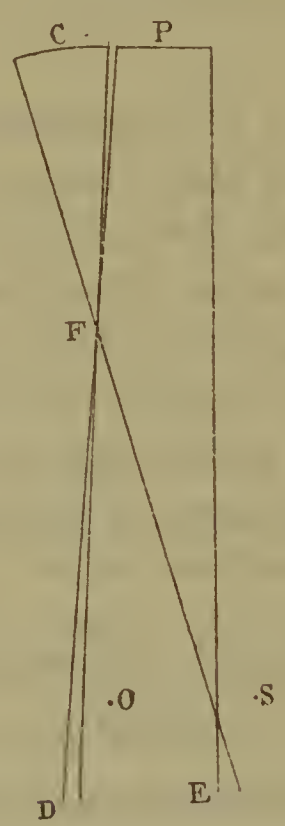
par une ligne focale. Les expériences d'interférences que nous allons décrire vérifient ces prévisions. Elles ont été faites au moyen d'un appareil qui ne diffère de l'appareil des deux miroirs de Fresnel qu'en ce que l'un des miroirs plans est remplacé par un miroir concave, tel que les rayons réfléchis sur ce miroir passent par un foyer ou une ligne focale avant de venir interférer avec les rayons réfléchis sur le miroir plan.

Premier cas. — *Les rayons passent par un foyer.*

45. Pour cela, il faut employer un miroir sphérique et recevoir les rayons sur ce miroir sous une incidence sensiblement normale.

Les rayons partis d'un point lumineux S (*fig.* 10)

Fig. 10.



tombent sur les miroirs plan et concave P et C ; ces deux miroirs sont placés à côté l'un de l'autre, comme dans l'appareil des deux miroirs de Fresnel. Les rayons réflé-

chis reviennent près de la source S ; le faisceau réfléchi sur le miroir plan occupe un espace DE, et le faisceau réfléchi sur le miroir concave, après avoir formé un foyer réel F, vient se superposer sensiblement au précédent. L'observateur est placé en O, près de la source S.

Pour avoir une intensité suffisante, il est bon que les miroirs C et P soient métalliques ou argentés à leur première surface ; il faut, du reste, qu'ils soient de même nature, pour qu'on n'ait pas à tenir compte des différences de phase produites par la réflexion. Les deux miroirs doivent être munis des mêmes moyens de réglage que les miroirs de Fresnel (1). Les dimensions suivantes m'ont paru convenir pour cette expérience :

Distance de S aux miroirs.....	$1^m,50$
Distance focale du miroir C.....	$0^m,35$ à $0^m,40$

Dans ces conditions, les deux faisceaux interférents ont même intensité, à très peu près, ce qui est avantageux au point de vue de l'éclat des franges. Mais, à ce point de vue, les phénomènes d'interférences laissent une grande latitude, et les franges sont encore bien distinctes avec des faisceaux d'intensités très inégales ; ainsi, par exemple, si le rapport des intensités était 9 : 1, le rapport des maxima aux minima, pour chaque rayon simple serait 4 : 1, et les franges seraient encore très belles.

46. *Observation des franges.* — Le phénomène consiste tout entier dans le caractère de la frange centrale et les colorations des franges ; il est donc nécessaire de prendre quelques précautions pour éviter toute méprise.

La loupe faible et non achromatique qu'on joint d'ordinaire au banc de diffraction ne convient guère dans le cas actuel, car, pour peu que sa position ou celle de l'œil ne soient pas tout à fait correctes, il en résulte un dépla-

(1) L'appareil a été construit par M. Pellin.

cement des franges, analogue à celui que produirait un prisme de petit angle. Ce déplacement étant différent pour les diverses couleurs, il en résulte que le caractère de la frange centrale est méconnaissable et varie sans cesse avec la position de l'œil, surtout si les franges sont fines. Si les franges sont larges, cet inconvénient est moins sensible ; mais il est beaucoup plus sûr de l'éviter en faisant usage d'un appareil achromatique.

On peut donc se servir d'une forte loupe achromatique; mais il est bien préférable de faire usage d'un bon microscope ordinaire de naturaliste, grossissant 20 ou 30 fois. Pour ces faibles grossissements, les microscopes des bons constructeurs sont irréprochables au point de vue de l'achromatisme, et l'on reconnaît en effet que l'aspect des franges ne varie en aucune façon, ni avec la position de l'œil, ni avec celle du microscope; ce mode d'observation est donc parfaitement sûr. Du reste, il est bon, pour bien voir les colorations, de produire des franges assez larges pour que, vues dans le microscope et reportées à la distance ordinaire de la vision distincte, elles aient une largeur apparente de 5^{mm} à 10^{mm}.

Ces précautions ne sont pas absolument indispensables, mais elles ne sont pas inutiles pour la certitude du résultat; elles sont d'ailleurs moins nécessaires pour l'expérience actuelle que pour celles que nous décrirons bientôt, où l'on a à apprécier des nuances plus délicates.

47. L'appareil étant ainsi disposé, il est aisé de prévoir quelles seront les apparences observées. Si le phénomène d'*avance au foyer* n'existait pas, on aurait un système de franges ordinaire, à frange centrale blanche, cette frange centrale occupant les points où arrivent deux rayons ayant parcouru des chemins égaux depuis la source S. Le passage au foyer produisant une avance de $\frac{\lambda}{2}$, ce qui équivaut à un changement de signe, la frange centrale sera noire et

toutes les colorations seront complémentaires de ce qu'elles auraient été dans l'hypothèse précédente. Nous devons donc, au lieu d'un système à frange centrale blanche, observer un système à frange centrale noire, comme cela a lieu dans l'expérience des trois miroirs de Fresnel, où la réflexion produit sur l'un des faisceaux un changement de signe. On peut aisément observer ces deux systèmes complémentaires et se familiariser avec leur aspect, au moyen d'un compensateur de Babinet, placé entre deux nicols parallèles ou croisés; ces deux systèmes se reconnaissent au premier coup d'œil quand les franges ne sont pas trop fines.

L'expérience montre, en effet, un système à frange centrale noire. Cette expérience, étant fondamentale dans la question qui nous occupe, a été bien des fois répétée avec diverses variantes, et a toujours montré le même phénomène d'une netteté parfaite. Ainsi, en dehors de toute idée théorique, nous voyons que tout se passe comme si le mouvement lumineux éprouvait un changement de signe du fait de son passage par un foyer réel.

48. *Forme et dimensions des franges.* — Les franges sont produites par l'interférence de deux ondes sphériques, dont l'une a son centre en F, et l'autre au point S′, symétrique de la source S, par rapport au miroir plan. De là résultent deux conséquences évidentes :

1° Les franges sont circulaires, et leur centre est sur la droite FS′. Si l'appareil est bien réglé, ce centre est sur le bord D de la partie commune aux deux faisceaux interférents, et les franges sont visibles sur une demi-circonférence entière.

2° Les diamètres des franges en lumière homogène obéiraient à la même loi que pour les anneaux de Newton, en supposant toutefois que, dans ceux-ci, les deux verres ne soient pas en contact, car les conditions d'interférence au centre du système dépendent du réglage de l'appareil; par suite, en lumière homogène, le champ d'observation serait

couvert de franges d'autant plus serrées qu'on s'éloignerait du centre. En lumière blanche, un très petit nombre de franges seulement est visible, et la frange centrale occupe une position qui dépend du réglage de l'appareil et qu'on peut faire varier à volonté. Les franges visibles sont donc d'autant plus fines que leur rayon est plus grand; dans les conditions ordinaires, elles sont à peu près équidistantes.

Remarquons enfin que, comme dans toutes les expériences de ce genre, il faut éviter que les franges soient très voisines des limites des faisceaux interférents, sans quoi elles se trouvent noyées dans les franges de diffraction du bord des faisceaux, et le phénomène perd de sa netteté. Cette précaution étant prise, on peut faire varier d'une manière quelconque le contour qui limite les faisceaux interférents, sans rien changer à l'aspect des franges; ainsi la limitation des ondes ne joue aucun rôle dans le phénomène, comme l'indiquait la théorie.

49. Nous avons supposé jusqu'ici que la source lumineuse S était sensiblement réduite à un point. On peut réaliser l'expérience sous cette forme, en faisant usage d'un écran percé d'un très petit trou sur lequel on projette une image du soleil, ou bien en formant une très petite image du soleil au moyen d'un objectif de microscope. Mais il est avantageux, au point de vue de l'intensité lumineuse, de se servir d'une fente sur laquelle on projette l'image de la source lumineuse. La fente étant d'abord largement ouverte, on s'assure que le faisceau incident couvre bien les deux miroirs; puis on réduit la fente aux dimensions convenables pour l'observation.

50. *Franges secondaires.* — La substitution d'une fente à un point lumineux produit, dans cette expérience, des particularités remarquables, que nous allons ici décrire brièvement, et que nous étudierons plus en détail à la fin de ce Travail.

Les franges, au lieu de former une demi-circonférence, n'en occupent qu'une portion, et elles n'ont toute leur netteté que dans la partie médiane de cet arc, où elles sont aussi parfaites qu'avec un point lumineux. Un peu plus loin, elles commencent à pâlir, puis disparaissent pour reparaître un peu plus loin très affaiblies, disparaissent pour reparaître encore, et ainsi de suite. De chaque côté du groupe principal de franges, on voit ainsi trois ou quatre groupes secondaires très pâles, et d'autant plus qu'ils sont plus éloignés du groupe principal; tous ces groupes sont rangés sur la même circonférence ([1]). Ces groupes, y compris le groupe principal, sont d'autant plus courts que la fente est plus longue, c'est pourquoi on ne peut guère donner à la fente plus de $0^{mm},5$ à 1^{mm} de longueur, avec les dimensions indiquées plus haut.

Ces particularités curieuses sont dues à la superposition des systèmes de franges donnés par chaque point de la fente, systèmes qui, dans l'expérience actuelle, ont des centres différents, et sont concordants ou plus ou moins discordants, suivant la position du point considéré. Pour le moment il nous suffira de remarquer que, pour produire des couleurs vives et une frange centrale parfaitement noire, il faut que ces systèmes soient exactement concordants; ainsi le groupe principal est formé des mêmes franges que si la fente était réduite à un point, et indique exactement les conditions d'interférences des deux faisceaux.

Deuxième cas. — *Les rayons passent par une ligne focale.*

51. Nous savons que le passage des rayons par une ligne focale doit produire une avance de $\frac{\lambda}{4}$; c'est ce que nous allons maintenant étudier expérimentalement, au

---

([1]) Voir la figure de la page 209.

moyen d'un dispositif peu différent de celui des expériences précédentes.

Occupons-nous d'abord de vérifier cette conséquence directe : lorsqu'une onde non sphérique convergente passe, avant de devenir divergente, par les deux lignes focales de Sturm, le passage par ces deux lignes focales doit produire une avance de $\frac{\lambda}{2}$, comme le passage par un foyer. Ainsi les expériences précédentes peuvent être répétées en inclinant plus ou moins le système des deux miroirs par rapport aux rayons incidents ; le faisceau réfléchi sur le miroir concave est alors fortement affecté d'astigmatisme, au point de donner deux droites focales qui peuvent être distantes de plus d'un mètre. Si l'on observe les franges au delà de ces deux lignes focales, on constate que ces franges, d'ailleurs parfaitement nettes, ont leur frange centrale noire, comme si les rayons avaient passé par un foyer. L'expérience montre donc que *le passage par deux lignes focales produit un changement de signe.*

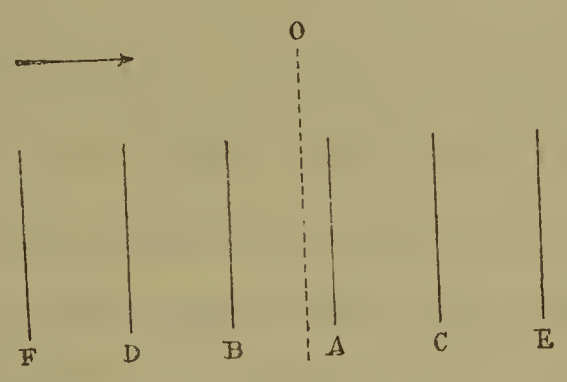
52. L'étude expérimentale du passage par une seule ligne focale présente un intérêt particulier, en ce qu'elle permet de soumettre la théorie à une épreuve nouvelle. Nous avons observé jusqu'ici des changements de signe, mais ceux-ci pouvaient résulter d'un retard de $\frac{\lambda}{2}$ tout aussi bien que de l'avance de $\frac{\lambda}{2}$ qu'indique la théorie. Pour une seule ligne focale, au contraire, l'ambiguïté n'existera pas, et une avance de $\frac{\lambda}{4}$ se distinguera aisément d'un retard de $\frac{\lambda}{4}$.

L'expérience peut être faite au moyen de l'appareil déjà employé, en inclinant les miroirs assez fortement pour renvoyer un peu loin la seconde ligne focale ; on observe alors les franges après la première ligne focale,

sans autre difficulté que l'inégalité assez grande des deux faisceaux interférents. Il est plus commode de remplacer le miroir sphérique par un miroir cylindrique de foyer convenable pour que les deux faisceaux soient d'intensité égale dans le plan d'observation.

53. On peut à l'avance étudier les effets que l'on doit observer au moyen d'un compensateur de Babinet et d'un nicol analyseur, la lumière incidente blanche étant polarisée circulairement [1]. On voit aisément, en effet, qu'en négligeant la dispersion du quartz, les franges sont précisément celles que doivent donner nos deux faisceaux. Il n'y a pas de frange blanche ou noire incolore, mais seulement une *ligne incolore* qui occupe le milieu de l'intervalle entre une frange brillante et une frange obscure. Si l'on considère les franges obscures, où les colorations sont surtout visibles, on constate que l'une d'elles, A (*fig.* 11), est la plus sombre de toutes, puis vient B très

Fig. 11.



vivement colorée, puis C qui l'est moins, D qui l'est moins encore, et ainsi de suite. Les franges A et B ont leur bord bleu tourné vers l'extérieur, et la ligne incolore O est comprise entre elles et plus voisine de A.

54. L'expérience d'interférence montre ces mêmes apparences avec une netteté parfaite, surtout si l'on s'arrange

---

[1] Il faut pour cela faire usage d'un parallélépipède de Fresnel plutôt que d'un mica quart d'onde, qui agit très inégalement sur les diverses couleurs.

de manière à observer des franges un peu larges. L'un des faisceaux interférents a donc une avance de $\frac{\lambda}{4}$, ou, du moins, sensiblement égale à $\frac{\lambda}{4}$. On peut reconnaître quel est le faisceau qui a pris cette avance, en observant le sens dans lequel sont disposées les colorations des franges et la ligne incolore.

Les apparences observées au microscope étant celles qui ont été décrites et auxquelles se rapporte la figure, un retard produit sur le faisceau qui passe par la ligne focale occasionne un déplacement des franges dans le sens de la flèche ; on s'en assure par la théorie, en tenant compte du renversement des images, et on le vérifie au moyen d'une lamelle de mica. Si l'avance de $\frac{\lambda}{4}$ ne se produisait pas au passage par la ligne focale, les deux franges obscures A et B seraient à égale distance de la ligne incolore O. Mais cette avance ne peut déplacer dans l'espace la ligne incolore, puisque celle-ci est toujours le lieu des points où les deux rayons interférents ont parcouru des chemins géométriques égaux, et où, par suite, les conditions d'interférences sont les mêmes pour toutes les couleurs. L'avance de $\frac{\lambda}{4}$ doit déplacer les franges dans le sens opposé à la flèche, c'est-à-dire rapprocher la frange A de la ligne incolore, d'où résultent en effet les apparences observées. C'est donc bien une *avance* de $\frac{\lambda}{4}$ que produit le passage des rayons par une ligne focale, et la théorie est encore confirmée.

EFFETS PRODUITS PAR UNE PETITE OUVERTURE.

55. Lorsque les ondes traversent une petite ouverture pratiquée dans un écran opaque, on sait qu'à une distance suffisante on observe une tache centrale entourée d'an-

neaux. La tache centrale occupe la région où la distance du point considéré aux divers points de l'ouverture est la même, à une quantité près petite vis-à-vis de λ. Cette tache centrale forme donc une portion d'onde sphérique ayant son centre sur l'ouverture. Cette portion d'onde sphérique est d'autant plus étendue que l'ouverture est plus petite et plus éloignée ; à la limite, on aurait l'onde élémentaire, que l'on considère dans l'application du principe de Huygens.

Il résulte du principe de Huygens que, si la vitesse vibratoire sur l'ouverture est, à l'amplitude près, $\sin 2\pi \frac{t}{\theta}$, la vitesse vibratoire sur cette onde sphérique sera $\sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{4}\right)$, en désignant par l le rayon de l'onde, c'est-à-dire la distance du point considéré au centre de l'ouverture. En effet, chaque élément de l'ouverture est sensiblement à la distance l du point considéré, et envoie une vitesse vibratoire proportionnelle à $\sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{4}\right)$; la vitesse résultante sera donc proportionnelle à cette quantité. Mais, si nous appliquions simplement la loi de la propagation normale, la vitesse vibratoire serait $\sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{l}{\lambda}\right)$; nous avons donc ici un cas de propagation anomale analogue à ceux que nous avons déjà envisagés.

56. Pour étudier ce cas au point de vue expérimental, nous ferons interférer cette onde sphérique avec une onde qui se sera propagée librement. On peut disposer l'expérience de la manière suivante : on produit les franges de Fresnel au moyen de deux miroirs plans métalliques, et, sur le trajet de l'un des faisceaux réfléchis, on place un écran percé d'une petite ouverture de $0^{mm},4$ à $0^{mm},6$ de diamètre, l'écran étant à une distance de 1^{m} à $1^{m},50$ de l'observateur. L'écran est muni de moyens de réglage précis, qui permettent d'amener la tache centrale exactement aux

points où se produisent les franges; celles-ci ne doivent pas être trop larges, de telle sorte que la tache comprenne au moins trois ou quatre franges de chaque côté de la frange centrale.

Dans ces conditions, on voit se produire sur les franges la même dissymétrie de coloration que dans le cas d'une ligne focale, dissymétrie qui montre que le faisceau qui a traversé la petite ouverture a pris, en effet, de ce fait une avance de $\frac{\lambda}{4}$.

57. L'expérience ainsi faite présente cet inconvénient que les deux faisceaux interférents sont d'intensités assez inégales, ce qui diminue la netteté des franges. On peut éviter ce défaut en faisant usage d'un miroir cylindrique d'assez court foyer, et plaçant toujours l'écran sur le faisceau réfléchi par le miroir plan. On constate alors que les franges sont sensiblement symétriques par rapport à une frange centrale *blanche*. Or, nous avons vu que le faisceau réfléchi sur le miroir cylindrique prend une avance de $\frac{\lambda}{4}$; l'expérience montre donc qu'il en est de même pour le faisceau qui a traversé la petite ouverture, comme l'indiquait la théorie.

Cette expérience peut être variée de diverses manières et donne toujours les résultats prévus. On peut aussi remplacer la petite ouverture par une fente fine; dans ce cas, le calcul montre que l'avance produite n'est que de $\frac{\lambda}{8}$. La petite dissymétrie qui en résulte est encore assez sensible, mais l'expérience est naturellement plus délicate.

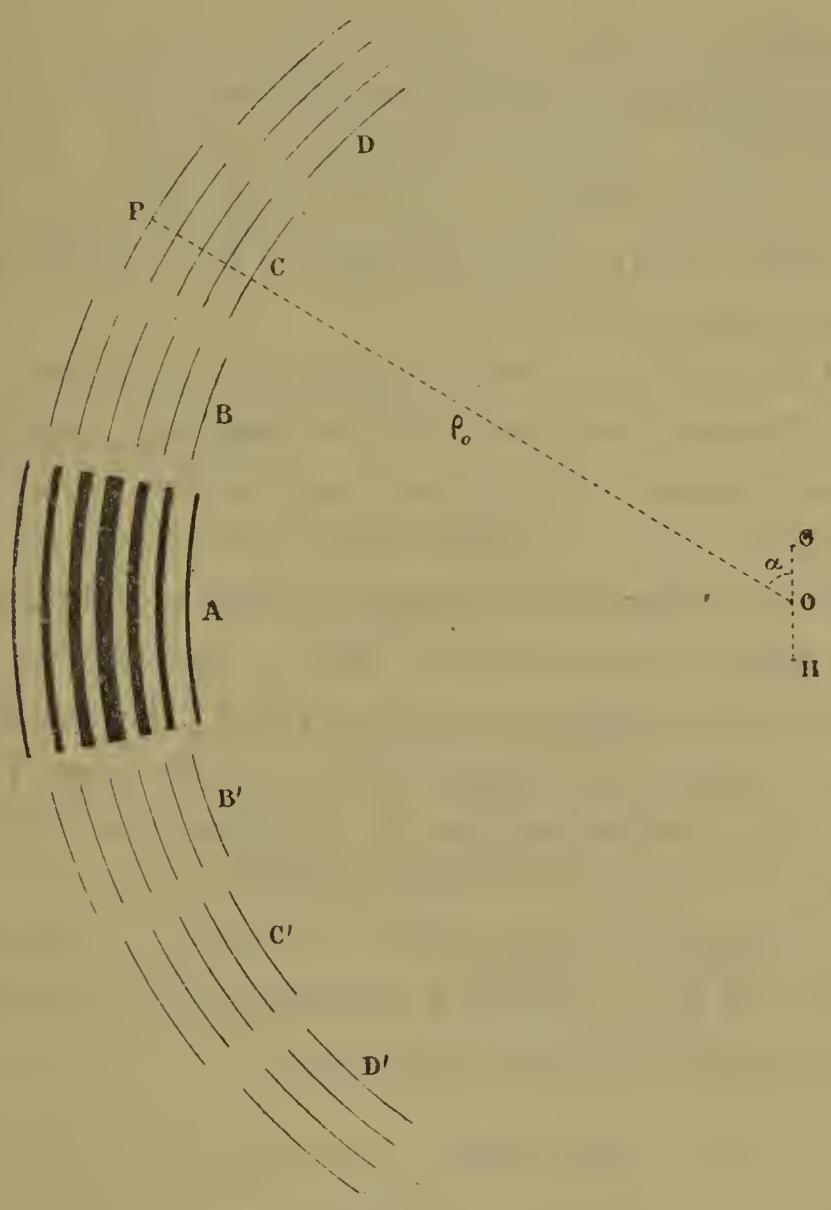
FRANGES SECONDAIRES PRODUITES PAR L'EMPLOI D'UNE FENTE.

58. Nous allons maintenant examiner plus en détail les phénomènes secondaires produits lorsqu'on emploie comme source une fente au lieu d'un point lumineux; il

nous suffira de nous occuper du cas où les ondes passent par un foyer [1].

La *fig.* 12 donne une idée générale des apparences observées. On voit le groupe principal A formé de franges

Fig. 12.



très vives et parfaitement nettes dans sa partie moyenne, puis des groupes secondaires pâles, mais encore bien visibles, en B, B', C, C', D, D' .... Ces groupes sont séparés les uns des autres par des régions où les franges disparaissent; ils sont tous rangés sur la même circonférence,

[1] Nos 45 et suivants.

qui est celle où existeraient les franges si la fente était réduite à un point. Tous ces groupes, y compris le groupe central, sont d'autant plus resserrés que la fente est plus longue; c'est pourquoi on ne peut guère lui donner plus de 1^{mm} avec les dimensions de l'appareil indiqué précédemment.

En observant avec attention les groupes secondaires, on reconnaît que les deux plus voisins B et B′ du groupe principal sont complémentaires de celui-ci et ont une frange centrale blanche, les deux suivants C et C′ ont une frange centrale obscure, puis D et D′ ont une frange centrale blanche, etc. (1).

59. La théorie de ces particularités curieuses est très simple. Chacun des points de la fente agit indépendamment, et, comme celle-ci est très courte, les conditions d'interférence sont les mêmes pour tous ; mais les centres de tous ces systèmes de franges, comme cela résulte de ce que nous avons vu au n° 48, ne sont pas les mêmes et se trouvent rangés sur une droite GH parallèle à la fente, en sorte que les apparences dans le plan focal résultent de la superposition de systèmes de franges tous pareils, mais ayant des centres différents (2).

Considérons le phénomène en lumière homogène. Si la droite GH était réduite à un élément dl, l'intensité dI en chaque point du plan focal serait

$$dI = k\,dl\left(1 - \cos 2\pi\frac{\rho}{e}\right),$$

(1) Je suis redevable de cette observation, ainsi que du calcul qui en rend compte, à l'obligeance de mon savant collègue M. Macé de Lépinay.

(2) Des effets analogues se produisent dans les diverses expériences d'interférences (Fabry, *Comptes rend.*, 27 octobre et 24 novembre 1890); ainsi, avec l'appareil des deux miroirs de Fresnel, on obtient des franges secondaires au lieu des franges ordinaires lorsqu'on élargit la fente. L'expérience actuelle montre ces effets secondaires d'une manière complète et assez remarquable.

en désignant par k une constante, par e l'intervalle des franges, qui est sensiblement constant dans la région considérée, et par ρ la distance du point considéré P à l'élément dl. L'intensité I sera donc

$$I = k\int\left(1 - \cos 2\pi\frac{\rho}{e}\right)dl,$$

l'intégrale étant étendue à la longueur 2 L de la ligne GH.

Soit O le milieu de GH, α l'angle que fait avec OG la droite qui joint O au point considéré, ρ_0 la distance de ce point au point O. Pour la partie OG, nous aurons sensiblement, L étant petit vis-à-vis de ρ_0,

$$\rho = \rho_0 - l\cos\alpha$$

et, pour la partie OH,

$$\rho = \rho_0 + l\cos\alpha;$$

l désignant la distance de l'élément dl au point O. Il vient donc

$$\begin{aligned} I &= k\int_0^L\left(1 - \cos 2\pi\frac{\rho_0 - l\cos\alpha}{e}\right)dl \\ &\quad + k\int_0^L\left(1 - \cos 2\pi\frac{\rho_0 + l\cos\alpha}{e}\right)dl \\ &= 2kL\left\{1 - \cos 2\pi\frac{\rho_0}{e}\,\frac{\sin 2\pi\dfrac{L\cos\alpha}{e}}{2\pi\dfrac{L\cos\alpha}{e}}\right\}. \end{aligned}$$

60. Dans la parenthèse, nous avons la fonction connue $\frac{\sin y}{y}$. L'intensité I sera indépendante de ρ_0 toutes les fois qu'on aura $\frac{\sin y}{y} = 0$, c'est-à-dire

$$\cos\alpha = \frac{ne}{2L},$$

n étant un nombre entier quelconque, positif ou négatif; pour ces valeurs de α nous n'aurons pas de franges, et ce seront les séparations des divers groupes. Le rapport

q des intensités des franges brillantes et obscures sera maximum quand $\frac{\sin y}{y}$ le sera aussi en valeur absolue, ce qui a lieu pour $y = 0$, et sensiblement pour

$$\pm y = \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \frac{7\pi}{2}, \ldots.$$

Voici le Tableau de ces maxima avec les valeurs de $\cos\alpha$ correspondantes :

$\pm y$.	$\pm \cos\alpha$.	q.
0	0	
$\frac{3\pi}{2}$	$\frac{3}{2}\frac{e}{2L}$	1,54
$\frac{5\pi}{2}$	$\frac{5}{2}\frac{e}{2L}$	1,29
$\frac{7\pi}{2}$	$\frac{7}{2}\frac{e}{2L}$	1,20
$\frac{9\pi}{2}$	$\frac{9}{2}\frac{e}{2L}$	1,15

On voit que les groupes secondaires seront assez pâles, et que le groupe principal sera formé des mêmes franges que si la fente était réduite à un point occupant son milieu.

La fonction $\frac{\sin y}{y}$ change de signe lorsqu'elle passe par la valeur 0 ; de là résulte qu'en passant d'un groupe au suivant, les franges seront complémentaires, c'est-à-dire que la valeur de ρ_0, qui correspond au milieu d'une frange brillante, correspondra au milieu d'une frange obscure.

Il est aisé d'en déduire les apparences observées en lumière blanche; les séparations des divers systèmes ne correspondent pas aux mêmes valeurs de α pour les diverses couleurs, en sorte que ces séparations seront moins nettes qu'avec la lumière homogène; elles sont néanmoins encore bien distinctes pour les groupes voisins du groupe principal.

On remarquera que la fente peut, sans inconvénient, être inclinée par rapport à la verticale; il n'en résulte qu'un déplacement général des groupes sur la circonférence qu'ils occupent, sans autre modification des franges.

RÉSUMÉ.

Préliminaires.

Première Partie. — *Ondes sonores.*

Formules générales des ondes sphériques isotropes, n°s 1 à 6. — Lois des ondes sphériques isotropes, n°s 7 à 12. — Production des ondes par un centre d'ébranlement, n°s 13 à 14. — Ondes périodiques, n°s 15 à 20. — Variation de l'amplitude avec le rayon et transport de l'énergie mécanique, n°s 21 à 26. — Du principe de Huygens, n°s 27 à 30. — Passage d'une onde par un foyer, n°s 31 à 34.

Deuxième Partie. — *Ondes lumineuses.*

Application du principe de Huygens aux ondes lumineuses, n°s 35, 36. — Ondes sphériques, n°s 37, 38. — Ondes non sphériques, n°s 39, 40. — Autre démonstration, n°s 41 à 43. — Expériences d'interférences; appareil des deux miroirs plan et concave, n° 44. — Premier cas : les rayons passent par un foyer, n°s 45 à 50. — Deuxième cas : les rayons passent par une ligne focale, n°s 51 à 54. — Effets produits par une petite ouverture, n°s 55 à 57. — Franges secondaires produites par l'emploi d'une fente, n°s 58 à 60.

EMPLOI DE LA BOMBE CALORIMÉTRIQUE POUR LA DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE COMBUSTION DE LA HOUILLE;

Par M. SCHEURER-KESTNER.

La bombe calorimétrique de M. Berthelot se prête très bien à la détermination de la chaleur de combustion de la houille. En prenant certaines précautions, d'ailleurs in-

diquées par M. Berthelot, je suis arrivé, sans exception, à une combustion complète de la substance, sans résidus combustibles, ni gazeux ni solides.

La pesée des cendres de la prise d'essai elle-même n'est pas possible, il est vrai, et ce serait fâcheux s'il s'agissait d'arriver à une approximation comme celle que l'on exige dans les déterminations faites au point de vue de la Thermochimie; mais, dans l'espèce, des différences de plusieurs millièmes sont sans importance, car il ne faut pas oublier qu'on a affaire à des corps non définis, de composition variable, et dont la chaleur de combustion, malgré les efforts que nous avons faits, M. Meunier-Dollfus et moi, est restée sans rapport constant avec la composition du combustible.

Il y a plusieurs raisons pour lesquelles il n'est pas possible de peser les cendres obtenues : la déflagration de la substance, au moment où elle brûle, la projette contre les parois intérieures de la bombe et il ne serait pas facile de les ramasser. De plus, la présence de l'acide azotique formé pendant l'opération, ainsi que celle de l'acide sulfurique provenant du soufre contenu presque toujours dans la houille, exercerait une influence sur la composition des cendres et, par conséquent, sur leur poids, surtout lorsque celles-ci sont calcaires; enfin l'oxyde de fer provenant de l'ignition de la spirale de fer s'y trouverait mélangé et ce ne serait qu'après une analyse assez compliquée que l'on parviendrait à reconstituer le poids total des cendres.

Il m'a fallu, pour combler cette lacune, recourir à un procédé que M. Berthelot a employé pour activer la combustion de certains corps difficiles à brûler, c'est-à-dire à la mise en pastilles de la houille destinée aux expériences.

Dans mes expériences, la houille a donc été mise en pastilles, dans un certain nombre desquelles on a dosé les cendres, et j'ai pris la moyenne des résultats obtenus. Dans

ces conditions, malgré un mélange fait avec beaucoup de soin, je ne suis pas arrivé à réduire les écarts au-dessous de quelques millièmes; le maximum a été de 0,37 pour 100.

Mais, comme on le verra, de pareilles différences sont bien au-dessous des limites d'erreur provenant d'autres causes et sont négligeables.

La combustion de la houille dans la bombe doit être faite non en déposant la substance sur le fond d'une capsule, mais sur un treillage en platine; sans cette précaution on risque de trouver un peu de coke ayant échappé à la combustion ou, comme je l'ai observé aussi, des gouttelettes de goudron tombées au fond de la bombe. Avec l'emploi du treillage, cet accident ne s'est plus produit.

Les nombres que j'ai obtenus avec la bombe sont sensiblement inférieurs à ceux que nous avons déduits, M. Meunier-Dollfus et moi, de nos expériences avec l'appareil de MM. Favre et Silbermann. Ces différences ne sont cependant pas d'importance à modifier les conclusions théoriques et pratiques que nous avons tirées de nos expériences de 1869; mais il en résulte que le nombre des espèces dont la chaleur de combustion est supérieure au résultat du calcul basé sur la chaleur de combustion des éléments qui constituent la houille se trouve diminué, tandis qu'il y en a un plus grand nombre dont la chaleur de combustion est inférieure au résultat du calcul.

Ces différences ayant éveillé notre attention, nous avons tenu à refaire quelques expériences avec notre ancien appareil, en y apportant les modifications qui ont été indiquées par M. Berthelot dans son ouvrage classique de la *Mécanique chimique*, ouvrage qui a été publié plus de dix ans après nos premières recherches sur la chaleur de combustion de la houille. L'expérience acquise par l'un de nous dans le laboratoire de M. Berthelot, que ce savant a bien voulu mettre à sa disposition avec ses obligeants conseils, nous a appris à faire un meilleur usage du calori-

mètre et à appliquer les principes qu'il a développés dans son ouvrage magistral.

Il en est résulté pour nous la preuve que nous avions opéré dans des conditions défavorables sous plusieurs rapports et nous avons modifié, outre les dispositions de l'appareil lui-même, la manière de brûler la substance. Dans nos premières expériences, nous nous sommes crus obligés de n'opérer que sur des échantillons de houille de composition identique à celle des grandes masses employées dans l'industrie ; nous ne savions pas, à cette époque, ce que nos expériences nous ont appris depuis, à savoir que la houille d'une même extraction, provenant de la même couche, ne diffère d'elle-même que par sa contenance en cendres, et qu'il suffit de la connaître pour ramener, par le calcul, les petits échantillons à ce que sont les masses industrielles.

Cette ignorance d'un fait qui a son importance dans des recherches de ce genre nous a causé de grandes difficultés ; nous avons en effet été obligés, pour satisfaire à notre programme, d'employer des prises d'essai, prélevées sur de grandes masses, comprenant un ou deux wagons de houille, en les réduisant successivement, par le broyage et la division systématique, en quantités de plus en plus petites, jusqu'à arriver aux doses calorimétriques d'une fraction de gramme.

La houille se trouvait alors réduite en poudre et la combustion de cette poudre ne se faisait que d'une manière imparfaite ; il fallait avoir recours à des corrections qui ne peuvent avoir que nui à l'exactitude des résultats obtenus dans ces conditions. La houille en poudre donne beaucoup de gaz combustibles et laisse une certaine quantité de coke, deux éléments dont il faut tenir compte et qui entrent dans le calcul des corrections.

Quant aux modifications de l'appareil lui-même, qui nous ont été suggérées par les travaux de M. Berthelot et

ses conseils, elles consistent dans la suppression de la peau de cygne, la suppression du couvercle et de ses accessoires, l'établissement du calorimètre dans un milieu moins accessible aux influences extérieures et la protection de l'enveloppe extérieure par une forte garniture de feutre.

MM. Favre et Silbermann opéraient sur une quantité de substance telle que l'eau du vase calorimétrique s'élevait d'une dizaine de degrés. Nous avons été obligés de nous contenter du dixième et même de moins, par la raison qu'en accumulant une trop grande quantité de combustible dans le calorimètre il se produit du boursouflement au moment de l'arrivée de l'oxygène, et l'opération ne peut pas être continuée. Ne pouvant pas prendre plus de 0,3 à 0,5 de matière, un thermomètre divisé par dixièmes, comme celui dont ont fait usage MM. Favre et Silbermann, devenait insuffisant, et nous avons eu recours à un instrument que nous avons fait diviser par cinquantièmes de degré (1). C'est le premier instrument de ce genre qui a été construit par M. Baudin en 1868, sur ma demande.

Nous avions ainsi remédié à une partie de l'inconvénient résultant de l'emploi de si petites quantités de matière; mais il est évident que les corrections dont les coefficients portaient sur des nombres plus petits exposaient à une plus grande incertitude.

Il est résulté de toutes ces causes réunies une exagération dans les résultats que nous avons obtenus en nous servant de l'appareil Favre et Silbermann.

Il me paraît certain, attendu que MM. Berthelot et Petit ont trouvé, pour le carbone pur, un nombre un peu plus fort que celui de MM. Favre et Silbermann, il me paraît certain, dis-je, que ce sont nos anciens résultats qui doivent être diminués et remplacés par ceux obtenus dans la bombe.

---

(1) *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, 1886, p. 710.

Il est à remarquer que les rapports entre la chaleur de combustion des différentes espèces de houille calorimétrées par nous, depuis une vingtaine d'années, sont très réguliers, et que, par conséquent, la cause qui a faussé nos calculs est une cause générale, agissant de la même manière dans toutes nos déterminations. Le Tableau dans lequel nous avons représenté les valeurs comparatives du pouvoir calorifique des houilles, s'il doit être corrigé au point de vue de la valeur absolue de chaque combustible, est correct au point de vue de leur valeur comparative.

Ce fait est mis hors de doute lorsqu'on se rend compte des différences qui se sont produites entre le total des calories retrouvées dans le calcul du fonctionnement de la chaudière à vapeur et la chaleur de combustion.

Ainsi, sur les douze expériences relatées dans notre Mémoire de 1868, il y a entre les douze combustibles extrêmes une différence de 9412-8080 = 1332^{cal}. Si donc cette différence de 11,6 pour 100 entre les deux combustibles se retrouve dans les expériences sur la chaudière, sans modification importante, il est certain que la valeur proportionnelle entre les combustibles brûlés dans le calorimètre de Favre et Silbermann est exacte. Or il en est réellement ainsi, car la différence entre ces deux houilles extrêmes n'est que de 1,6 pour 100.

Nous avons donc repris des déterminations sur la houille de Ronchamp, dans l'appareil de Fabre et Silbermann, en y apportant les modifications et corrections signalées plus haut. La houille, employée en morceaux, a pu l'être en quantités plus grandes et a fourni beaucoup moins de gaz combustibles ; nous avons aussi pu remplacer le mélange d'oxygène et d'air par un courant d'oxygène pur, toujours parce que la houille n'était plus en poudre, et obtenir ainsi une combustion beaucoup plus complète ; dans nos anciennes expériences, sur 400 milligrammes de substance employée, nous avions un résidu de carbone non brûlé

variant de 60 à 150 milligrammes, tandis qu'avec l'emploi de la houille en morceaux et de l'oxygène pur, le résidu n'a pas dépassé 20 milligrammes pour une quantité double de substance. Enfin l'oxyde de carbone s'est trouvé réduit de moitié.

Nous avons choisi un échantillon de houille de Ronchamp, que sa composition rapproche de la même houille ayant donné 8900^{cal} il y a vingt ans, et nous avons obtenu les résultats suivants :

	gr
Matière employée.....	0,6582
Carbone non brûlé.....	0,022
Cendres.....	0,0012
Eau de l'hydrogène.	0
Oxyde de carbone.....	0,007
	o
Élévation de température.....	2,580
Correction.....	+ 0,022
	2,602

Valeur du calorimètre : 2114^{cal}.

	cal
2,602 × 2114.....	5500.
0,022 × 8080.....	177,7
0,007 × 2403	16,8
	5694,5

Soit, pour 1^{gr}, 8670^{cal}, cendres déduites, et 8687^{cal} pour la houille sèche.

La même houille a été brûlée dans la bombe calorimétrique. Les premiers essais ont été faits dans la capsule ; mais, la combustion étant incomplète, j'ai employé la plaque perforée, dont a fait usage M. Berthelot, et j'ai fini par la remplacer par un treillage en platine à mailles serrées ; l'emploi de ce treillage a donné de bons résultats.

La houille a été préalablement séchée à 105°, après avoir été mise en pastilles d'environ 1^{gr}.

Voici les données d'une expérience :

Matières employées.....	0^{gr},9884

Les cendres ont été déterminées sur plusieurs pastilles et formaient 5,41 pour 100 de la substance ; il y avait donc, dans l'échantillon soumis à l'expérience, $0^{gr},9349$ de houille pure.

Élévation de température	$3^{\circ},322$
Correction.....	+ 0,067
	3,389

Valeur du calorimètre : 2400^{cal}.

3,389 × 2400.....	8133^{cal}
Correction pour la spirale de fer..	22
	8111

ou, pour 1^{gr} de houille pure et sèche, 8675^{cal}.

Deuxième expérience.

Matière employée..... ...	$0^{gr},9898$
Substance, cendres déduites.....	0,9362
Élévation de température.....	$3^{\circ},313$
Correction.....	+ 0,070
	3,383
3,383 × 2400.....	8119^{cal}
Correction pour la spirale.....	22
	8097

ou, pour 1^{gr} de houille pure et sèche, 8628^{cal}.

On voit, par ces expériences, que la chaleur de combustion de la houille, déterminée dans la bombe calorimétrique, est plus faible que celle déterminée au moyen de l'appareil Favre et Silbermann, mais dans des proportions sans importance.

J'ai fait une expérience comparative sur la houille de Douvrin, dont j'ai déterminé la chaleur de combustion, il y a trois ans, et qui avait donné, avec l'appareil de Favre et Silbermann, 8545^{cal}. La bombe a donné les résultats suivants :

Matière employée.....	$0^{gr},937$
Cendres calculées.....	0,110
Substance pure.....	0,827

Élévation de température.....	$2,890^{\circ}$
Correction.....	+ 0,029
	2,919
2,919 × 2400.....	7005^{cal}
Spirale.....	22
	6983

ou, pour 1^{gr} de houille pure et sèche, 8443^{cal}. La différence entre les deux systèmes est de 102^{cal}.

Une houille du pays de Galles qui avait donné, avec l'appareil Favre et Silbermann, 8864^{cal}, a donné avec la bombe les résultats suivants :

Matière employée.....	$0,9629^{gr}$
Cendres calculées.....	0,0366
Substance pure.....	0,9263
Élévation de température.....	$3,312^{\circ}$
Correction.....	+ 0,036
	3,348
3,348 × 2400.....	8035^{cal}
Spirale.....	22
	8013

ou, pour 1^{gr} de houille pure et sèche, 8644^{cal}.

Enfin j'ai déterminé la chaleur de combustion de trois autres houilles du pays de Galles, au moyen de la bombe, et obtenu les résultats suivants :

Penri-Kiber.

Matière employée.....	$0,9821^{gr}$
Cendres calculées.....	0,0465
Substance pure.....	0,9356
Élévation de température.....	$3,325^{\circ}$
Correction.....	+ 0,042
	3,367

	cal
3,367 × 2400	8080
Spirale	22
	8058

ou, pour 1gr de houille pure, 8612cal.

Même houille :

	gr
Matière employée	0,958
Cendres calculées	0,046
Substance pure	0,912
	°
Élévation de température	3,270
Correction	+ 0,036
	3,306

	cal
3,306 × 2400	7954
Spirale	22
	7932

ou, pour 1gr de houille pure, 8697cal.

Best-Eldon.

	gr
Matière employée	0,9967
Cendres calculées	0,0252
	0,9715
	°
Élévation de température	3,295
Correction	0,064
	3,359

	cal
3,359 × 2400	8061
Spirale	22
	8039

ou, pour 1gr de houille pure, 8275cal.

Pyman's Mertyr.

	gr
Matière employée	0,9167
Cendres calculées	0,0334
	0,8833
	°
Élévation de température	3,170
Correction	+ 0,056
	3,226

	cal
3,226 × 2400	7744
Spirale	22
	7722

ou, pour 1gr de houille pure, 8728cal.

Deuxième expérience.

	gr
Matière employée	0,5744
Cendres calculées	0,0210
Substance pure	0,5534

	o
Élévation de température	1,965
Correction	+ 0,048
	2,013

	cal
2,013 × 2400	4831
Spirale	22
	4809

ou, pour 1gr de houille pure, 8675cal.

Il résulte de ces expériences que les nombres obtenus en employant la bombe de M. Berthelot sont éloignés de quelques centièmes de ceux que nous avons établis, M. Meunier-Dollfus et moi, dans nos premières recherches, mais qu'en apportant à notre ancienne méthode les modifications que nous avons indiquées dans cette Note nous nous en sommes rapprochés, tout en restant encore au-dessus, de quelques millièmes à un centième.

Mais il me paraît certain que la bombe donne des résultats plus sûrs, et, comme son maniement est plus facile, c'est à la bombe que devront s'adresser ceux qui voudront connaître avec exactitude la chaleur de combustion d'une houille, ou, en général, d'un combustible minéral. Ce qui en limitera l'usage, c'est l'obligation de l'emploi d'un appareil coûteux et de l'oxygène comprimé, qu'on n'a pas à sa disposition sans installations spéciales.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LE FLUOR;

PAR M. HENRI MOISSAN.

GÉNÉRALITÉS.

On savait depuis longtemps que l'acide fluorhydrique, ainsi que les composés analogues, ne conduisait pas le courant électrique. Les recherches d'Humphry Davy, de Faraday, celles de M. Fremy l'avaient établi d'une façon certaine.

Nous avons démontré, il y a plusieurs années, que l'acide fluorhydrique, bien exempt d'eau, dissolvait avec facilité le fluorure de potassium (1). Le liquide ainsi obtenu étant bon conducteur de l'électricité, l'électrolyse devenait donc possible. C'est en employant cette méthode, que nous avons pu, après de longs tâtonnements, isoler le radical des fluorures (2). Nous avons établi, en effet, qu'en faisant passer un courant électrique dans un mélange d'acide fluorhydrique et de fluorure alcalin, on obtient, au pôle négatif, un dégagement d'hydrogène, et, au pôle positif, le gaz fluor.

Dans nos premières recherches sur le fluor, tous nos efforts avaient tendu à isoler ce nouveau corps simple. Après bien des tentatives infructueuses, il nous a été enfin possible d'arriver au résultat désiré.

---

(1) Il se fait, dans ces conditions, une solution d'un composé de fluorure de potassium et de plusieurs équivalents d'acide fluorhydrique, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 547).

(2) *Recherches sur l'isolement du fluor* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XII, p. 472, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1543, et t. CIII, p. 202 et 256).

Dans ces nouvelles recherches, nous avons tenu à étudier avec plus de détails l'action du fluor sur un certain nombre de corps simples et de corps composés. Pour cela, nous avons dû modifier notre appareil, lui donner des dimensions beaucoup plus grandes, et préparer le fluor à l'état de pureté.

Cette préparation s'est toujours faite par voie électrolytique ; tous nos essais entrepris pour obtenir le fluor par un procédé chimique ont échoué. Nous estimons cependant que l'on pourrait y arriver, soit par la décomposition d'un fluorure d'or ou de platine, le jour où l'on saura préparer ces composés par voie détournée, soit par la dissociation d'un perfluorure que l'on pourrait produire à basse température. L'étude complète des fluorures de cuivre, celle des fluorures doubles de platine et de phosphore analogues aux composés découverts par M. Schützenberger (1) mériteraient d'être reprises à ce point de vue et fourniraient peut-être d'importants résultats. Nous ajouterons aussi, à ce propos, qu'il serait facile d'électrolyser, dans un vase de fluorine, le fluorure d'argent qui fond, d'après nos recherches (2), à la température de 435°, et qui conduit très bien le courant électrique.

Il nous a semblé qu'il était important de déterminer d'abord les constantes physiques du fluor : densité, couleur, spectre, etc., et nous donnerons les résultats obtenus sur ce point dans un Mémoire qui paraîtra prochainement aux *Annales*.

Dans les expériences que nous exposons ici, nous avons surtout cherché à obtenir des combinaisons par voie directe, c'est-à-dire en fixant le fluor sur les corps simples

---

(1) SCHUTZENBERGER, *Sur une nouvelle classe de composés platiniques* (*Annales de Chimie et de Physique* [4], t. XXI, p. 350).

(2) *Sur la préparation et sur quelques propriétés nouvelles du fluorure d'argent* (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. V, p. 456; année 1891).

et sur les corps composés, substances qu'il avait été impossible de préparer jusqu'ici.

Nous nous sommes astreints à répéter souvent la même expérience, aussi avons-nous eu l'occasion de manier, dans ces recherches, plusieurs centaines de litres de gaz fluor. Lorsque l'on opère avec des corps gazeux et qu'il s'agit d'obtenir des liquides ou des corps condensés, les rendements sont très faibles, et, ainsi que nous le verrons plus loin, la préparation du fluor, comme la plupart des expériences de Physique, est toujours délicate et demande beaucoup de soins.

Si cette deuxième série de recherches était peut-être moins entraînante que la première, nous avons pensé qu'elle était tout aussi utile, et nous estimons qu'il était indispensable de compléter l'étude de ce nouveau corps simple, le plus actif de tous ceux que nous possédons.

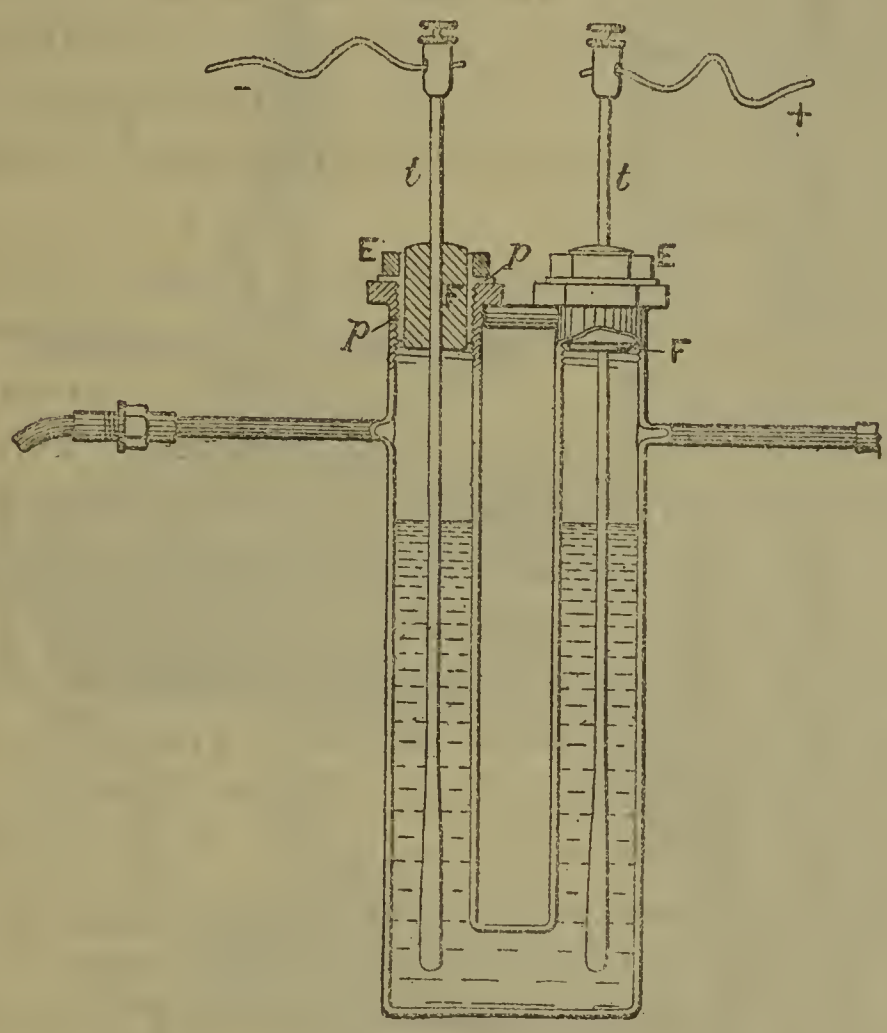
CHAPITRE I.

PRÉPARATION DU FLUOR.

Ayant eu besoin dans nos nouvelles recherches d'un dégagement assez considérable de fluor, nous avons donné à notre ancien appareil des dimensions beaucoup plus grandes. Le tube en U en platine, dans lequel se produit l'électrolyse, a une capacité de 160^{cc}, et peut contenir pendant la préparation environ 100^{cc} d'acide fluorhydrique. La disposition des bouchons, indiquée par la *fig.* 1, restait à peu près la même que dans l'appareil employé dans nos précédentes recherches. Ils étaient formés d'un cylindre de fluorine entouré d'une feuille épaisse de platine portant le pas de vis qui devait les fixer à l'intérieur du tube. Les tiges de platine servant d'électrodes traversaient les cylindres de fluorine qui les isolaient complètement de l'appareil. Le haut de chaque branche du tube en U, ainsi que la partie supérieure des bouchons

en fluorine, étaient munis d'écrous en laiton, au moyen desquels on pouvait ouvrir ou fermer l'appareil. Une fermeture hermétique était obtenue en écrasant une bague de plomb entre les deux rebords métalliques supportés, l'un par le bouchon et l'autre par le tube. Les électrodes

Fig. 1.



étaient en platine pur, bien que ce métal s'attaque un peu plus vite que l'alliage platine et iridium employé précédemment [1]. L'extrémité de chaque tige avait la forme d'une massue pour résister plus longtemps à l'action du fluor.

---

[1] Dans une de nos expériences, nous avons terminé la tige par un petit cylindre d'iridium soudé au platine au moyen du chalumeau oxhydrique. Le fluor produit dans l'électrolyse attaque l'iridium pur (iridium de la maison Matthey, de Londres) beaucoup plus rapidement que le platine pur ou que l'alliage platine et iridium.

Comme ce nouvel appareil renferme une quantité assez notable d'acide fluorhydrique, on ne pouvait songer à utiliser tout cet acide dans une journée. Pour le conserver, on fermait chaque tube abducteur latéral au moyen d'un bouchon métallique à vis, et l'appareil était placé ensuite dans un grand vase de verre rempli d'air sec et conservé la nuit dans une cave ou dans une glacière à une température inférieure à 19°,5, point d'ébullition de l'acide fluorhydrique (1). Il a été possible de garder ainsi pendant plusieurs semaines l'appareil rempli d'acide et prêt à fonctionner.

L'appareil à électrolyse était placé, comme précédemment, dans du chlorure de méthyle (2), maintenu en ébullition tranquille à — 23°. Les vases contenant le chlorure de méthyle étaient disposés dans des cylindres de verre renfermant quelques fragments de chlorure de calcium, afin de les entourer d'une couche d'air sec, mauvaise conductrice de la chaleur.

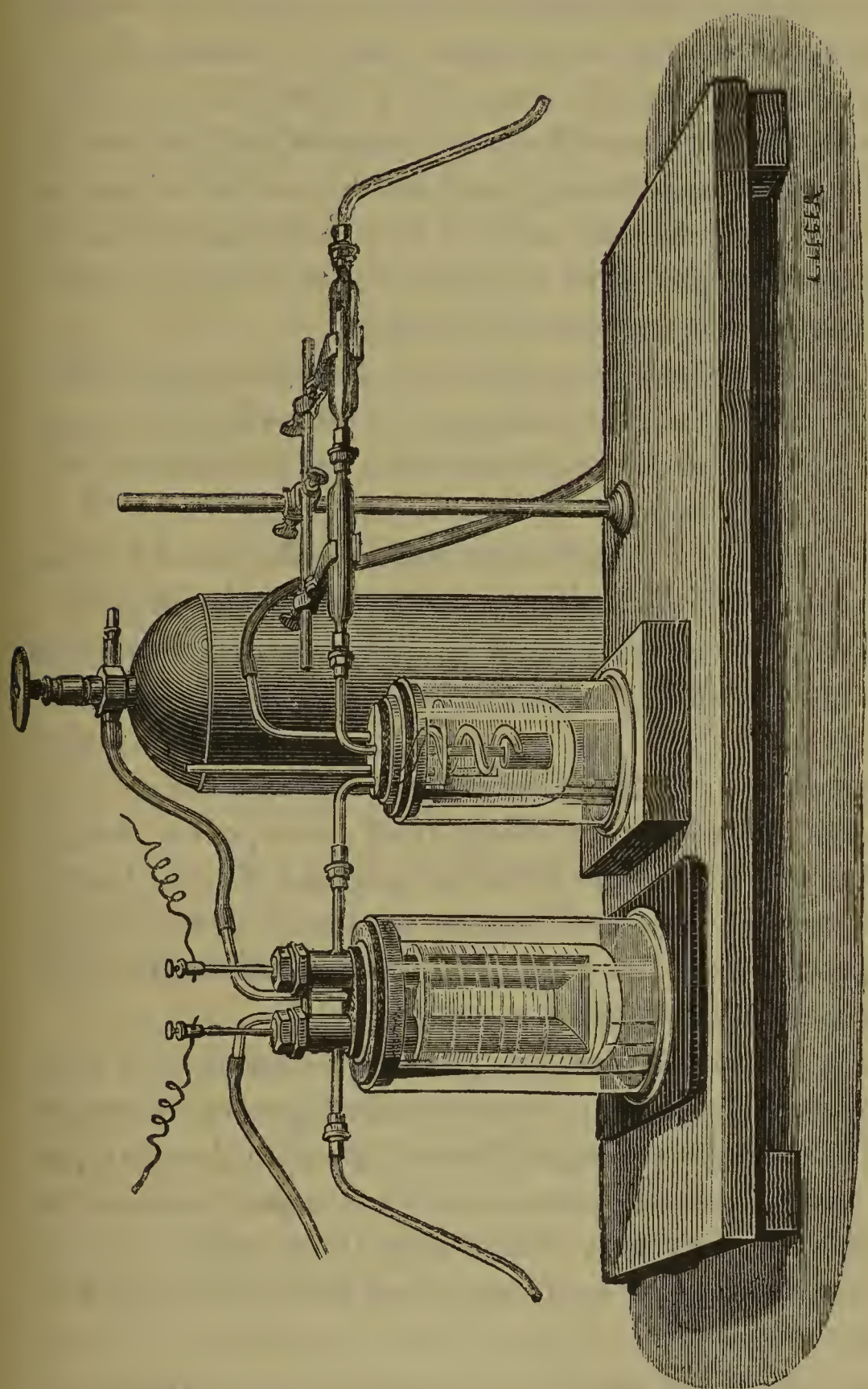
Si l'on veut éviter qu'il ne se produise des détonations à l'intérieur de l'appareil, il faut avoir grand soin d'empêcher la rentrée des vapeurs de chlorure de méthyle. Au moment où l'on fait arriver ce liquide dans le cylindre en verre, il se répand une couche gazeuse de ce corps tout autour de l'appareil, et comme en même temps le tube de platine est refroidi, il rentre des vapeurs de gaz chlo-

---

(1) Ce chiffre de 19°,5 a été déterminé avec un thermomètre Baudin parfaitement vérifié. Il est très voisin de celui indiqué par M. Gore, 19°,4, dans ses recherches sur l'acide fluorhydrique.

(2) Nous avons pu, dans un certain nombre de nos expériences, remplacer le chlorure de méthyle par un mélange, fait avec soin, de glace pilée et de sel en poudre fine bien refroidi. On obtient ainsi facilement une température de — 25°. Il faut avoir soin de maintenir l'appareil de platine dans une grande quantité de ce mélange réfrigérant et de le remplacer de temps en temps. On évite ainsi l'action des vapeurs de chlorure de méthyle, action toxique qui produit à la longue des céphalalgies intenses.

Fig. 2.



Préparation du fluor pur.

Cette figure provient du journal *La Lumière électrique*.

rure de méthyle par les tubes abducteurs. Aussitôt que l'appareil est remis en marche, une détonation se produit. Pour éviter cet accident, dès que l'on arrête le courant électrique, au moment de renouveler le chlorure de méthyle, on fait pénétrer les tubes à hydrogène et à fluor dans des tubes de caoutchouc très longs. Ces tubes portent sur leur trajet un petit appareil à chlorure de calcium et amènent ainsi de l'air sec pris à un mètre au-dessus de l'appareil, en dehors de la cage à tirage, et ne contenant pas de vapeurs de chlorure de méthyle.

Il était indispensable, dans ces nouvelles expériences, d'avoir du fluor absolument pur, c'est-à-dire débarrassé des vapeurs d'acide fluorhydrique qu'il entraîne au moment de sa formation.

Pour obtenir ce résultat, nous avons disposé à la suite de l'appareil à électrolyse un petit serpentin de platine d'un volume de 40^{cc}, servant de condensateur et maintenu dans du chlorure de méthyle à aussi basse température que possible, environ — 50°. Comme l'acide fluorhydrique bout à 19°,5, la presque totalité de ce composé sera retenue à l'état liquide au fond du serpentin. Le gaz fluor n'entraînera que la faible quantité d'acide correspondant à la tension de vapeur de l'acide fluorhydrique à — 50°, c'est-à-dire à une température inférieure de 70° à son point d'ébullition.

A la suite de ce petit serpentin on plaçait deux tubes de platine remplis de fragments de fluorure de sodium fondu, sel qui n'attire pas l'humidité et qui doit être préféré au fluorure de potassium. Ce composé s'empare de l'acide fluorhydrique, à la température ordinaire, avec une grande énergie en formant un fluorhydrate de fluorure.

Les différentes parties de l'appareil sont réunies entre elles, au moyen d'écrous et de vis de serrage entre lesquelles sont écrasées des rondelles de plomb. Aussitôt

que le fluor est en contact avec ce métal, l'attaque se produit à froid, et le plomb ne tarde pas à se recouvrir d'une couche blanche de fluorure de plomb. L'aspect de ce fluorure de plomb rappelle celui de la céruse préparée par le procédé hollandais. Et comme la rondelle augmente beaucoup de volume en se transformant en fluorure, on arrive facilement, surtout pour des tubes de petit diamètre, à avoir des fermetures hermétiques.

Ce procédé ne pouvait plus être employé lorsqu'il s'agissait d'un appareil que l'on devait fermer et peser ensuite, ou lorsque le platine pouvait s'échauffer, comme dans la préparation du fluorure de carbone. On utilisait alors des rondelles découpées dans de la mousse d'or, mousse poreuse, obtenue par l'action ménagée de l'acide sulfureux sur une solution de chlorure d'or.

La pile employée était la pile Bunsen ; 26 à 28 éléments étaient montés en série, et le courant, avant d'arriver à l'appareil, traversait un ampèremètre et un commutateur Bertin.

Le courant électrique indiquait, dans une de nos expériences, 25 ampères et 52 volts. Aussitôt que l'appareil était placé dans le circuit, l'électrolyse se produisait, et nous n'avions plus aux appareils de mesure que 4 ampères et 38 volts.

Nous ne reviendrons pas sur les précautions à prendre pour la mise en marche de l'appareil. Nous avons indiqué, dans notre premier Mémoire, comment se préparait et se maniait l'acide fluorhydrique pur, qui a toujours été préparé par la décomposition du fluorhydrate de fluorure de potassium, ainsi que l'a indiqué M. Fremy [1].

La quantité d'acide employée chaque fois, dans ces nouvelles expériences, était de 90^{gr} à 100^{gr}, additionnée

---

[1] FREMY, *Recherches sur les fluorures* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 13).

de 20gr de fluorhydrate de fluorure. Ce mélange était versé dans l'appareil refroidi, puis l'on vissait les bouchons de fluorine et l'on recouvrait leur surface extérieure d'une couche de gomme laque fondue.

Dans nos premières recherches, nous avons établi quelles étaient les conditions physiques dans lesquelles se faisait cette expérience. Cherchons maintenant à nous rendre compte de la façon dont se produit cette électrolyse au point de vue chimique.

Nous avions pensé au début de ces recherches que, sous l'action du courant, le fluorure de potassium en solution dans l'acide fluorhydrique se dédoublait en donnant au pôle positif du fluor gazeux et au pôle négatif du potassium

$$KFl = K + Fl.$$

En vertu d'une réaction secondaire, le potassium, mis en liberté au pôle négatif, décomposait l'acide fluorhydrique et dégageait un volume d'hydrogène correspondant à celui du fluor

$$K + HFl = KFl + H.$$

Mais il suffit de suivre attentivement la décomposition au moyen d'un voltmètre et d'un ampèremètre placés dans le circuit pour voir que cette réaction n'est pas aussi régulière que la formule précédente semble l'indiquer. En effet, avec notre nouvel appareil, au début de l'électrolyse, la décomposition est saccadée et elle ne semble acquérir une régularité relative qu'après une ou deux heures de marche.

Si l'on démonte alors l'appareil, on voit très nettement que la tige de platine sur laquelle le fluor se dégage est fortement corrodée. On trouve aussi au fond du liquide une boue noire, que nous avons d'abord prise pour du platine métallique, mais qui est un composé complexe renfermant, d'après l'analyse, 1 équivalent de potassium

pour 1 équivalent de platine et une notable proportion de fluor ou d'acide fluorhydrique.

De plus, il est facile de remarquer que l'acide fluorhydrique contient, en solution, une petite quantité de fluorure de platine.

En réalité, l'électrolyse est plus compliquée que nous ne le jugions au début. Le mélange d'acide et de fluorure alcalin fournit bien, tout d'abord, au pôle positif du fluor ; mais ce corps gazeux attaque le platine et produit du fluorure de platine. Ce dernier composé s'unit vraisemblablement aux fluorures alcalins, et ce n'est que quand la solution renferme ce sel double que l'électrolyse prend une certaine régularité.

Ainsi, l'acide fluorhydrique contient après un certain temps du fluorure de potassium et du fluorure de platine; l'électrolyse de ce mélange salin ou de cette combinaison donne alors au pôle négatif de l'hydrogène, et le composé complexe, dont nous avons parlé plus haut, renfermant tout à la fois du platine, du potassium et du fluor.

On comprend que ces différentes actions secondaires retirent à l'électrolyse de l'acide fluorhydrique une constance et une régularité qui se présentent dans d'autres décompositions électrolytiques.

Dans les conditions que nous venons d'indiquer le rendement était d'environ 3^{lit} à 4^{lit} de fluor par heure.

Le fluor, obtenu au moyen de ce nouvel appareil, possède toutes les réactions indiquées précédemment. Il ne produit pas de fumée au contact de l'air sec, et il peut être conduit, au moyen de petits tubes flexibles en platine, dans les appareils destinés à le recevoir.

DISPOSITION DES EXPÉRIENCES.

Au point de vue expérimental, les corps sur lesquels nous voulions faire réagir le fluor peuvent se diviser en corps solides, liquides et gazeux.

Si l'on veut voir quelle est l'action du fluor sur un corps solide, on peut mettre un fragment de ce corps devant l'extrémité du tube abducteur de l'appareil à électrolyse. Le plus souvent le corps solide est placé sur un couvercle de creuset de platine, que l'on tient avec une pince et qui est approché ensuite du tube à fluor.

Mais, s'il s'agit de recueillir le corps liquide ou gazeux qui s'est formé, on doit employer un autre dispositif.

Le corps solide, en menus fragments bien desséchés, est placé dans un tube de platine, semblable à ceux que nous avons représentés *fig.* 2, et qui, remplis de fluorure de sodium, servent à retenir les dernières vapeurs d'acide fluorhydrique. Le fluor pur arrive alors au contact de la matière solide; la réaction se produit et l'on peut recueillir les corps gazeux sur l'eau ou le mercure, ou bien condenser les corps liquides dans un petit cylindre de platine refroidi. Il est facile de faire réagir le fluor dans ces conditions, soit sur une petite quantité de corps solide, pour que le fluor se trouve en excès; soit, au contraire, en présence d'un grand excès de corps solide.

C'est ainsi que nous avons étudié l'action du fluor sur l'iode et sur le soufre.

Mais il peut arriver que le corps solide attaque le platine (le phosphore, par exemple) ou que la température de la réaction soit assez élevée pour déterminer la combinaison du fluor et du platine; ce qui se produit vers 500°. Dans ce cas, on substitue au tube de platine un tube de fluorine bien homogène et ne contenant pas de silice. Chaque cylindre en fluorine, d'une longueur de 12^{cm} à

14^{cm}, est terminé aux deux extrémités par deux ajutages de platine sertis dans l'ouverture du tube, et qui sont réunis aux autres parties de l'appareil par des vis de pression, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. Ce dispositif a été employé pour étudier l'action du fluor sur l'or, le platine, le phosphore et d'autres composés solides.

Quand il s'agit de corps liquides, on peut simplement faire arriver le fluor dans un petit tube de verre contenant le corps liquide. C'est d'ailleurs le premier essai à faire pour voir si la réaction n'est pas trop énergique et ne se produit pas avec explosion.

Lorsque les parois du tube ont été mouillées par le liquide, et que l'action du fluor est faible ou nulle, il nous est arrivé plusieurs fois d'emplir des tubes de verre de gaz fluor. Le fluor, plus lourd que l'air, restait alors dans le tube, et lorsque, après l'avoir retourné, on transportait le tout sur la cuve à mercure, l'absorption du mercure par le fluor était tellement violente, que le tube était écrasé, ainsi qu'il arrive dans l'expérience classique de la solubilité du gaz ammoniac dans l'eau. Dans ces conditions, le fluor n'attaquait le verre que très peu, la surface était légèrement dépolie. Ainsi, lorsque le verre est bien sec, l'attaque, quoique rapide, produit à la surface une couche de fluorure alcalin qui empêche une action plus profonde.

Nous avons pu dans quelques cas, et, en particulier, quand il s'agit de composés organiques, saturer de fluor quelques corps liquides placés dans des tubes à essai en verre.

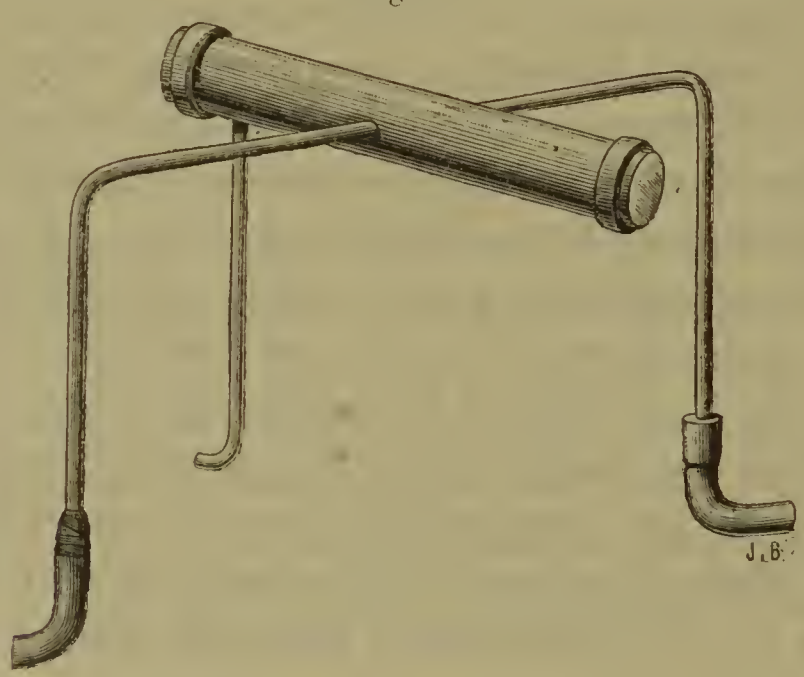
Lorsque le liquide contient de l'eau ou lorsqu'il se fait dans la réaction de l'acide fluorhydrique, on doit remplacer les tubes de verre par des cylindres de platine ou par des vases en fluorine assez faciles à se procurer. Enfin, on peut aussi placer les corps liquides dans des tubes horizontaux de platine, qui nous ont servi pour l'étude des

corps solides. Le fluor passe sur le liquide, le sature plus ou moins lentement, se combine à sa vapeur, et il est possible, avec ce dispositif, de recueillir les corps gazeux s'il s'en produit.

Pour étudier l'action du fluor sur les gaz quand il s'agit de simples essais, on peut emplir de ce gaz, s'il est plus lourd que l'air, un tube à essai et introduire à l'intérieur le tube abducteur amenant le fluor. Si le gaz est notablement plus léger que l'air, dans le cas, par exemple, de l'hydrogène, on retourne le tube abducteur de platine et l'on amène au-dessus de lui rapidement une cloche renversée remplie du gaz à étudier.

S'agit-il d'étudier d'une façon plus complète l'action du fluor sur un gaz? On emploiera alors l'appareil que nous représentons *fig.* 3. Il se compose d'un tube de

Fig. 3.



platine de 15^{cm} de longueur, fermé par deux plaques de fluorine bien transparente et portant latéralement trois petits tubes de platine. Deux de ces tubes, à petit diamètre, arrivent au milieu de l'appareil l'un en face de l'autre. L'un d'eux amène le fluor, l'autre le gaz à étudier. Le troisième petit tube de platine, d'un diamètre un

peu plus grand, permet la sortie du mélange gazeux et peut se rendre soit sur la cuve à eau, soit sur la cuve à mercure. On commence par remplir tout l'appareil du gaz, sur lequel on expérimente, puis l'on fait arriver le fluor. On voit s'il y a incandescence, s'il se forme un corps solide ou liquide, et, après quelques instants de réaction, on peut recueillir les gaz sur l'eau ou sur le mercure.

Chaque fois que, dans ces expériences, il s'agira de recueillir des corps gazeux sur le mercure, on devra apporter la plus grande attention à ce que le tube abducteur de platine ne plonge que de quelques millimètres, 2 ou 3, dans le mercure.

On ne doit pas oublier que la pression produite par le mercure est équilibrée par l'acide fluorhydrique du tube en U dans lequel se fait l'électrolyse. De telle sorte que, si la pression devenait un peu plus grande, le fluor pourrait se mélanger à l'hydrogène dans les deux branches du tube en U et une violente détonation s'ensuivrait.

CHAPITRE II.

ACTION DU FLUOR SUR LES CORPS SIMPLES.

Métalloïdes.

Hydrogène. — L'hydrogène se combine à froid au fluor. C'est le premier exemple de deux corps simples gazeux, s'unissant directement, sans exiger l'intervention d'une énergie étrangère.

Aussitôt que l'on fait arriver le fluor dans une atmosphère d'hydrogène, une flamme très chaude se produit à l'extrémité du petit tube abducteur et il se dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique. Pour faire cette expérience on peut se servir de l'appareil que nous avons décrit précédemment (*fig.* 3).

On peut encore réaliser cette expérience beaucoup plus

simplement, en relevant le tube abducteur de l'appareil à fluor, et en plaçant rapidement au-dessus une grande éprouvette de verre, retournée et remplie d'hydrogène. Tant que le fluor se dégage, une flamme bleue bordée de rouge se produit à l'extrémité du tube de platine; en même temps, il se fait de l'acide fluorhydrique qui n'attaque que lentement l'éprouvette de verre.

Oxygène et ozone. — A la température ordinaire, le fluor est sans action sur l'oxygène. Si l'on fait passer un mélange de fluor et d'oxygène dans un tube de fluorine, chauffé vers 500°, les gaz à la sortie ne présentent aucune propriété nouvelle. Il n'y a donc pas eu de combinaison.

Il semble pourtant se produire une réaction lorsque l'on fait agir le fluor sur l'ozone très concentré. A ce propos nous citerons l'expérience suivante :

Nous avons indiqué, dans un Mémoire précédent, que le fluor décomposait l'eau en fournissant de l'acide fluorhydrique et de l'ozone ([1]). Lorsque l'on fait tomber dans un tube de platine, fermé par des plaquettes de fluorine transparentes, quelques gouttes d'eau, de façon qu'il y ait un grand excès de fluor par rapport à cette eau, une décomposition instantanée se produit. On voit un nuage épais, de couleur foncée, se produire au-dessus de la goutte d'eau. Ce brouillard ne tarde pas à diminuer d'intensité, et l'on voit apparaître une belle teinte bleue, indiquant l'existence d'un ozone assez concentré, pour présenter la couleur bleue indiquée par MM. Hautefeuille et Chappuis. Cette expérience, répétée plusieurs fois, nous a toujours fourni les mêmes résultats. Aussitôt que ces fumées noires se sont produites, si l'on vient à chasser le mélange gazeux contenu dans le tube, par un rapide courant d'azote, on perçoit de suite une odeur très forte, différente de celle

([1]) Nous donnerons plus loin de nouveaux détails sur cette expérience.

du fluor; elle ne tarde pas à se modifier, en produisant une odeur d'ozone véritablement insupportable. Peut-être s'est-il tout d'abord formé un composé oxygéné instable se dédoublant facilement par une élévation de température, ou se décomposant par une trace d'humidité.

Nous verrons plus loin que l'action du fluor sur la potasse ne nous a pas fourni de meilleurs résultats.

Soufre. — Aussitôt que le fluor arrive au contact du soufre, ce dernier fond rapidement, la température s'élève, et, si l'expérience se fait en présence de l'air, le soufre s'enflamme aussitôt. Lorsque cette combinaison se fait dans un vase fermé, elle se produit encore avec incandescence; il se dégage, dès le début de la réaction, un corps gazeux à odeur pénétrante, rappelant celle du chlorure de soufre. Ce gaz est incombustible, il n'est pas non plus comburant.

Mélangé d'air ou d'oxygène, il ne prend pas feu au contact d'une flamme. Chauffé dans une cloche courbe, il ne tarde pas à dépolir le verre en produisant une petite quantité de fluorure de silicium.

Sélénium. — Au contact du fluor, le sélénium s'attaque à froid; il se dégage d'abord des fumées blanches abondantes; enfin le sélénium fond et prend feu. Autour du sélénium il se condense un composé blanc, cristallin, décomposable par l'eau et soluble dans l'acide fluorhydrique.

Tellure. — Le tellure en poudre, mis en présence du fluor, s'y combine avec incandescence, en dégageant d'abondantes fumées blanches.

Toute la masse ne tarde pas à se recouvrir d'un fluorure solide cristallisé, facilement volatil et très hygroscopique, ayant l'aspect et les propriétés du fluorure de tellure décrit par M. Margottet (1).

---

(1) MARGOTTET, *Recherches sur les sulfures, les séleniures et les tellurures métalliques* (*Annales de l'École Normale*, 2e série, t. VIII, p. 247).

Chlore. — Lorsque l'on fait arriver du fluor dans une atmosphère de chlore, il n'y a pas de réaction sensible, soit qu'il n'existe pas de composé de chlore et de fluor, soit que la combinaison ne se produise qu'à une température différente.

Brome. — Le fluor se combine à la vapeur de brome à froid avec une flamme éclairante. La réaction, bien que se produisant avec flamme, ne paraît pas dégager une grande quantité de chaleur. Si le gaz fluor arrive au milieu du brome liquide bien sec, la combinaison est immédiate et se produit sans flamme.

Iode. — Lorsque l'on fait arriver un courant de fluor sur un fragment d'iode bien sec, la combinaison se produit avec une flamme pâle et l'iode disparaît avec rapidité. Si l'iode est placé dans un tube de platine à l'abri de l'air, la combinaison se produit avec un dégagement de chaleur très grand, mais on ne recueille pas de corps gazeux.

Il se condense un corps liquide très dense, incolore quand il ne renferme pas d'iode en solution, et fumant abondamment à l'air. Ce liquide attaque le verre avec une très grande énergie et se décompose en présence de l'eau en produisant le bruissement d'un fer rouge.

Ces propriétés rapprochent ce corps du fluorure d'iode liquide, décrit par M. Gore et préparé par ce savant, en traitant l'iode par le fluorure d'argent. Nous estimons que ce composé mériterait de nouvelles recherches.

En modifiant les conditions de l'expérience et en employant successivement, soit un excès d'iode, soit un excès de fluor, nous n'avons jamais obtenu de corps gazeux.

Azote. — Le fluor n'a pas d'action sur l'azote à froid. Nous aurions été très désireux de soumettre un mélange de fluor et d'azote à l'étincelle d'induction, mais nous ne connaissons pas de corps pouvant fournir, sans s'attaquer, les électrodes nécessaires pour conduire le courant.

Phosphore. — Aussitôt que le phosphore est au contact du fluor, une incandescence très vive se produit. Si l'on dépose un fragment de phosphore sec dans un tube en fluorine, traversé par un grand excès de fluor, il se dégage un gaz très fumant, qui, recueilli sur la cuve à mercure, abandonne son excès de fluor au contact du métal et donne à l'analyse les chiffres suivants :

	cc
Sur le mercure	12,1
Après HO	0,5
Après potasse	0,5

Ce gaz absorbable par l'eau est le pentafluorure de phosphore $PhFl^5$.

Si au contraire le phosphore est en excès, il se dégage un mélange gazeux, dont une petite partie n'est pas décomposable par l'eau, mais est absorbable par une solution de potasse.

Analyse du mélange gazeux.

	cc	cc
Sur le mercure	8,2	10,3
Après HO	4,1	1,4
Après potasse	4,0	1,2

Ce dernier gaz est le trifluorure de phosphore $PhFl^3$, et ce composé ne se produit qu'en très petite quantité. L'action du fluor sur le phosphore n'est donc pas complètement comparable à celle du chlore. Nous verrons plus loin que le fluor réagit sur le trifluorure de phosphore, pour le transformer en pentafluorure, exactement comme le chlore transforme le trichlorure en pentachlorure. Cette transformation se produit avec un vif dégagement de chaleur, ce qui explique pourquoi il se fait si peu de trifluorure dans l'action du fluor sur le phosphore.

Le phosphore rouge est attaqué par le fluor, à la température ordinaire et avec la même énergie que le phosphore transparent.

Arsenic. — L'arsenic se combine au fluor à la température ordinaire avec incandescence. Lorsque le courant de fluor est abondant, et que l'expérience dure quelques instants, il se condense sur la partie froide de l'appareil un liquide fumant, incolore, présentant toutes les propriétés du trifluorure d'arsenic. Ce liquide dissout l'iode, attaque le verre à chaud, est miscible avec l'eau, d'où l'on peut précipiter l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. La solution aqueuse de ce liquide présente tout à la fois les caractères de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux, ce qui semble indiquer l'existence d'un mélange de trifluorure et de pentafluorure. Nous verrons en effet, plus loin, que le trifluorure d'arsenic peut se combiner à une nouvelle quantité de fluor, ce qui paraît indiquer l'existence d'un nouveau fluorure d'arsenic contenant 5 équivalents de fluor.

Carbone. — Dans nos premières recherches sur le fluor, nous avions donné peu de détails sur l'action qu'exerce le fluor mis en présence du carbone.

On sait, depuis longtemps, qu'il est impossible d'unir le chlore au carbone d'une façon directe. Même sous l'action d'un arc électrique puissant, Humphry Davy n'avait pu obtenir aucune combinaison. Le fluor, au contraire, peut s'unir au carbone directement, et je vais démontrer que cette réaction est une de celles qui différencient le plus nettement les différentes variétés de carbone.

Si l'on place, dans un courant assez rapide de gaz fluor pur, du noir de fumée sec et froid, il y a incandescence instantanée. La combinaison se produit avec énergie; toute la masse est portée au rouge.

Cette variété de noir de fumée qui s'attaque si facilement a été purifiée des carbures qu'elle peut contenir par l'éther de pétrole et par l'alcool anhydre bouillant, puis séchée à 120° dans un courant d'air sec. On a évité dans cette purification toute élévation de température,

afin d'obtenir une variété de carbone aussi attaquable que possible. Cependant le noir de fumée, traité par le chlore au rouge, puis refroidi dans un courant d'azote, fournit aussi, à froid, une incandescence par son union directe avec le fluor ; mais, dans la purification, le carbone semble s'être déjà polymérisé et la réaction est moins vive.

Le charbon de bois léger, placé dans les mêmes conditions, peut aussi prendre feu spontanément. Ce carbone semble d'abord condenser du fluor, puis, tout d'un coup, l'incandescence se produit avec projection de brillantes étincelles. Si la densité du charbon est plus grande, et s'il n'y a pas de poussière à sa surface, il est nécessaire d'élever la température de 50° à 60° pour que l'incandescence se produise. Une fois déterminée en un point, elle se propage avec rapidité.

Le graphite de la fonte a besoin, pour s'unir au fluor, d'être porté à une température inférieure à celle du rouge sombre.

Le graphite de Ceylan, purifié par la potasse fondue, ne prend feu qu'à une température un peu supérieure.

Le charbon de cornue ne brûle que lorsqu'il est porté au rouge.

Enfin le diamant, maintenu au rouge quelques instants dans la flamme d'un bec Bunsen, ne change pas de poids dans un courant de gaz fluor. Il est vraisemblable qu'à une température plus élevée le carbone cristallisé serait attaqué à son tour.

Ces expériences établissent donc une démarcation bien nette entre quelques-uns des différents états de polymérisation du carbone.

Si l'on cherche maintenant à étudier les corps obtenus dans cette combinaison du charbon et du fluor, on reconnaît rapidement que les différentes variétés de carbone brûlées dans le fluor fournissent un corps gazeux.

Suivant les conditions dans lesquelles on opère, les propriétés du gaz peuvent se modifier. En réalité, on se trouve,

le plus souvent, en présence d'un mélange de fluorures de compositions différentes. Dans un Mémoire, publié ultérieurement dans les *Annales*, nous donnerons les résultats de cette étude.

Bore. — Le bore amorphe, préparé aussi pur que possible par le procédé de Deville et Wœhler, s'enflamme immédiatement au contact du fluor. La réaction est très vive; il se produit une incandescence énergique, de brillantes étincelles et il se dégage d'intenses fumées de fluorure de bore. Le bore adamantin, de Deville, s'enflamme également en présence du fluor, mais avec plus de difficulté que le silicium. La petite quantité d'aluminium qu'il renferme entrave la combinaison. Cependant, lorsque ce composé est réduit en poudre, il devient complètement incandescent et la réaction se produit avec énergie.

Lorsque l'on opère la combustion de ce bore adamantin par le fluor dans un vase de fluorine fermé, on recueille sur le mercure un gaz incolore très fumant, instantanément décomposable par l'eau.

Silicium. — Le silicium cristallisé froid devient de suite incandescent au contact du fluor. Cette combinaison se fait avec un grand dégagement de chaleur. Le silicium brûle en projetant autour de lui de brillantes étincelles. Si l'on arrête la réaction avant la disparition totale du silicium, on voit que les fragments qui restent ont été fondus. On sait que le silicium cristallisé ne fond qu'à une température très élevée, certainement supérieure à 1200°.

Il est facile de produire cette combinaison dans un tube en fluorine et de recueillir le gaz qui se dégage sur le mercure. Ce corps gazeux fume abondamment à l'air et se décompose entièrement au contact de l'eau, en donnant un dépôt de silice. Ce gaz présente donc bien tous les caractères du fluorure de silicium.

Le silicium amorphe brûle de même dans le fluor avec une grande énergie.

Métaux.

Potassium. — Le potassium dont la surface est bien privée d'oxyde se combine, à la température ordinaire, au gaz fluor. Il y a incandescence, formation de fluorure de potassium que l'on peut faire cristalliser facilement en le reprenant par une petite quantité d'eau. Ces cristaux présentent bien la forme cristalline et toutes les propriétés du fluorure de potassium.

En faisant passer un excès de fluor sur le potassium, nous n'avons pas constaté la formation d'autres composés.

Sodium. — Le sodium nous a donné avec le fluor la même réaction que le potassium. Vive incandescence et production du fluorure de sodium soluble dans l'eau et cristallisant en cubes.

Thallium. — Mis au contact du fluor, à la température ordinaire, le thallium s'attaque rapidement. La couche grise qui le recouvre, en général, devient de suite blanche, puis le métal fond, devient brillant et est porté au rouge. Il se transforme en une masse liquide brune qui se solidifie rapidement par le refroidissement.

Calcium. — Le calcium brûle au contact du fluor. Production du fluorure de calcium fondu dont certaines parcelles, examinées au microscope, sont cristallisées.

Magnésium. — Lorsque le magnésium est en lingot ou en fils, il ne semble pas s'attaquer à froid. Cependant sa surface se ternit. Si l'on porte le magnésium en poudre au rouge sombre, il brûle dans le fluor avec beaucoup d'éclat, et il fournit un fluorure de magnésium blanc.

Aluminium. — L'aluminium bien décapé se recouvre, en présence du fluor, d'une petite couche de fluorure d'aluminium qui empêche une attaque plus profonde. Mais

si l'on porte l'aluminium au rouge sombre, il se produit alors une violente incandescence et l'attaque devient très énergique. Examiné au microscope, le résidu est formé de globules d'aluminium recouverts d'une couche de fluorure non cristallisé.

Fer. — Une tige de fer polie, placée dans une atmosphère de fluor, se recouvre aussitôt d'une couche légère de fluorure. L'attaque ne se continue que très lentement.

Le fer porphyrisé est attaqué de même à froid et d'une façon très lente. Au rouge sombre, il se produit une violente incandescence et il se dégage des vapeurs très denses. Le fer, réduit par l'hydrogène, employé en excès, se combine au fluor, à froid, avec une très grande énergie; il y a aussitôt incandescence et formation d'un fluorure de fer anhydre blanc, soluble dans l'eau.

Chrome. — Le chrome porphyrisé ne paraît pas être attaqué à froid par le fluor. Légèrement chauffé, il s'y combine avec incandescence. Il se produit un fluorure de chrome blanc jaunâtre, fondu en petits globules.

Manganèse. — La fonte de manganèse, réduite en poudre et très légèrement chauffée, brûle dans le fluor en donnant de brillantes étincelles.

Zinc. — La limaille de zinc ne se combine pas à froid au fluor; mais, légèrement chauffée, la combinaison se produit avec une brillante incandescence : flamme très éclairante et production de fluorure de zinc blanc. Le zinc en poudre est attaqué dans les mêmes conditions, mais à une température un peu plus basse.

Étain. — A froid, l'étain ne semble se combiner que lentement au fluor; mais, chauffé à une température de 100°, il y a de suite incandescence et formation d'un fluorure blanc. Après quelques instants de réaction, le dégagement de chaleur devient très grand. Il est probable que cette

réaction permettra d'obtenir le bifluorure d'étain anhydre que l'on n'a pas encore préparé.

Antimoine. — La limaille d'antimoine s'enflamme à la température ordinaire dans une atmosphère de fluor; il se produit une flamme très éclairante et il reste un fluorure solide blanc.

Bismuth. — Pas de combinaison à froid; au rouge sombre le métal se recouvre d'un enduit de couleur foncée et l'attaque n'est que superficielle.

Plomb. — Le plomb est attaqué à froid par le fluor; si l'action du gaz est assez prolongée, la transformation du métal est complète. C'est ainsi que des lamelles de plomb, qui servaient dans nos expériences à réunir les différentes parties de l'appareil en platine, étaient complètement transformées en vingt-quatre heures en une masse blanche de fluorure de plomb.

Si l'on place une petite lame de plomb dans un vase de platine rempli de fluor, on voit, après quelques heures, que le plomb s'est recouvert d'une couche blanche assez épaisse, craquelée, rappelant par son aspect la forme de la céruse, et pouvant être détachée facilement du métal qui, par une action prolongée du fluor, s'attaque complètement. Cette matière blanche nous a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	1	2
Plomb pour 100.....	83,82	84,10

Si le plomb est légèrement chauffé dans le fluor, la combustion alors devient vive; il y a incandescence et formation de fluorure de plomb fondu.

Cuivre. — La limaille de cuivre n'est attaquée à froid que très superficiellement; il faut porter le cuivre au rouge sombre pour que la combinaison se produise. Elle ne semble même pas aussi énergique qu'on aurait pu le

croire. L'incandescence est faible, et il se produit un fluorure blanc volatil. Ces fumées blanches ont paru se combiner à un excès de fluor, ce qui pourrait faire croire à l'existence d'un perfluorure.

Mercure. — Le mercure est attaqué de suite par le fluor à la température ordinaire. Le métal se recouvre facilement d'une couche jaune de fluorure de mercure anhydre. Ce composé, chauffé dans un petit tube de verre, fournit des vapeurs de mercure et du gaz fluorure de silicium.

Argent. — A froid, l'argent ne paraît s'attaquer que très lentement par le fluor. Si l'on chauffe à 100°, le métal commence déjà à se recouvrir d'une couche jaune clair de fluorure d'argent anhydre. Si l'on maintient de la limaille d'argent au rouge sombre dans un courant de fluor, la combinaison se produit avec incandescence, et il se forme un fluorure fondu de couleur foncée et d'aspect satiné. Ce corps est soluble dans l'eau et fournit une solution incolore présentant tous les caractères du protofluorure d'argent AgFl.

Or. — L'or n'est pas attaqué par le fluor à la température ordinaire. Au rouge sombre, des fils d'or, maintenus dans un courant de fluor, se recouvrent d'une substance jaune chamois, qui attire l'humidité de l'air avec une grande énergie. Ce fluorure d'or est volatil et, par une élévation de température un peu plus grande que celle qui a servi à l'obtenir, il se dédouble en laissant de l'or métallique et en dégageant du fluor.

Platine. — L'action du fluor sur le platine a été étudiée avec soin, et les détails en seront donnés dans un Mémoire ultérieur. Nous rappellerons seulement ici que nous avons obtenu les deux fluorures de platine, et que le composé $PtFl^2$ a été préparé en assez grande quantité

pour pouvoir être analysé et pour que l'on puisse étudier ses principales propriétés.

Nous avons démontré que ce corps pouvait se dédoubler par une élévation de température, comme le fluorure d'or, et régénérer le métal et le fluor.

Palladium. — Pas de réaction à froid; au rouge sombre, formation d'un fluorure cristallisé de couleur foncée, se décomposant au rouge en laissant le métal comme résidu.

Iridium. — Rien à froid; l'attaque se fait bien au-dessous du rouge sombre; elle est très vive, et il se dégage d'abondantes fumées de couleur foncée.

Ruthénium. — Le ruthénium en poudre est attaqué de même au-dessous du rouge sombre et fournit un fluorure volatil dont la vapeur, fortement colorée, est très dense.

CHAPITRE III.

ACTION DU FLUOR SUR QUELQUES COMPOSÉS DES MÉTALLOÏDES.

Eau. — Dans notre premier Mémoire (1) sur le fluor, nous avions indiqué avec détails quelle était l'action de ce gaz sur l'eau. Nous avons montré qu'il y a décomposition de l'eau à la température ordinaire et production d'acide fluorhydrique et d'oxygène ozonisé. A propos de l'action de l'ozone sur le fluor, nous avons indiqué précédemment que l'ozone pouvait être assez concentré pour apparaître sur une épaisseur de plusieurs centimètres avec une couleur bleue caractéristique.

Hydrogène sulfuré. — L'action du fluor sur l'hydrogène sulfuré a été étudiée, comme toutes celles des autres corps gazeux d'ailleurs, dans l'appareil de platine que

(1) *Vide supra.*

nous avons décrit (*fig.* 3, p. 236). Le tube horizontal est d'abord rempli d'hydrogène sulfuré, pur et sec. Aussitôt que le fluor arrive à son contact par le petit tube de platine latéral, une flamme bleue se produit à l'extrémité de ce tube et la décomposition se continue avec formation d'acide fluorhydrique et de fluorure de soufre. Les produits de la combustion sont entièrement gazeux.

Acide sulfureux. — Le gaz acide sulfureux est décomposé à froid par un courant de fluor ; il se produit une flamme jaune et la combustion se continue pendant toute l'arrivée du gaz acide sulfureux.

Acide sulfurique. — Le fluor traverse l'acide sulfurique monohydraté en ne le décomposant que partiellement ; une petite quantité du gaz est pourtant retenue par l'acide sulfurique, et le liquide, saturé de fluor, possède ensuite la propriété d'attaquer énergiquement le verre. Cet acide, placé dans un tube de verre, dégage d'une façon continue du gaz fluorure de silicium.

Acide chlorhydrique gazeux. — Le fluor décompose le gaz acide chlorhydrique à la température ordinaire avec flamme. S'il n'y a pas un grand excès d'acide chlorhydrique, il y a détonation. Il se produit de l'acide fluorhydrique et du chlore. Ce dernier gaz, en solution dans l'eau, a été caractérisé par son action sur l'indigo, qu'il décolore, et sur une feuille d'or qu'il dissout rapidement.

Solution aqueuse d'acide fluorhydrique. — Lorsque l'on fait arriver le fluor dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 50 pour 100, il se produit une réaction énergique ; une flamme sort de l'extrémité du tube de platine au milieu du liquide et il se produit une série de détonations.

Acide iodhydrique gazeux. — Le fluor arrivant dans un grand excès de gaz acide iodhydrique, il y a décompo-

sition avec flamme, formation de fluorure d'iode et d'acide fluorhydrique.

Solution aqueuse d'acide iodhydrique. — Lorsque l'on fait arriver le gaz fluor dans une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à 0°, chaque bulle gazeuse devient incandescente en montant dans le tube, et, si le dégagement de fluor est un peu abondant, il peut se produire une détonation très forte.

Acide bromhydrique gazeux. — Le fluor décompose ce gaz avec une flamme pâle; il se forme du fluorure de brome et de l'acide fluorhydrique.

Acide azotique quadrihydraté. — Chaque bulle de fluor arrivant dans l'acide produit une décomposition avec flamme. Mélangé à la vapeur, le fluor produit une violente détonation.

Gaz ammoniac. — Le fluor, en présence d'un excès de gaz ammoniac, le décompose avec production d'une flamme jaune. Dans la solution ammoniacale chaque bulle de fluor produit une flamme accompagnée de détonations.

Acide phosphorique anhydre. — Rien à froid, flamme pâle au rouge sombre avec dégagement gazeux de fluorure et d'oxyfluorure de phosphore.

Pentachlorure de phosphore. — Le pentachlorure de phosphore, mis au contact du fluor, est décomposé de suite; toute la masse devient incandescente et il se produit d'intenses fumées blanches contenant du chlore et du pentafluorure de phosphore.

Trichlorure de phosphore. — Ce composé fournit au contact du fluor un mélange gazeux de chlore et de pentafluorure de phosphore. La réaction se produit avec flamme.

Pentafluorure de phosphore. — A froid et au rouge sombre, le pentafluorure de phosphore ne réagit pas sur le fluor. Le corps est saturé, il ne s'unit plus au fluor. Il ne semble donc pas exister de composé plus riche en fluor que $PhFl^5$.

Oxyfluorure de phosphore. — Pas de réaction à froid.

Trifluorure de phosphore. — Aussitôt que le gaz fluor arrive au contact du gaz trifluorure de phosphore, il se produit une flamme jaune dont la température ne semble pas très élevée et le trifluorure se sature de fluor. Si l'on recueille sur le mercure le gaz qui se dégage de l'appareil, en continuant l'arrivée du fluor et du trifluorure de phosphore, on remarque de suite que le gaz fume abondamment à l'air, ce que ne produit pas le trifluorure.

Un volume de ce gaz, traité par l'eau sur le mercure, nous a donné les chiffres suivants :

	cc	cc
Sur mercure sec	18,2	20,6
Après eau	6,4	4,3
Après potasse.....	0,5	0,4

On remarque donc qu'une grande partie de ce gaz est de suite absorbable par l'eau, ce qui indique la formation du gaz pentafluorure de phosphore.

Le résidu gazeux est entièrement absorbable par une solution de potasse, caractère que nous avons indiqué dans des recherches précédentes pour reconnaître le trifluorure de phosphore.

En résumé, sous l'action du fluor, le trifluorure passe à l'état de pentafluorure. Cette action est tout à fait identique à celle du chlore sur le trichlorure de phosphore.

Lorsque l'on fait arriver une petite quantité de trifluorure de phosphore en présence d'un excès de fluor, la transformation est complète et il ne reste que du pentafluorure de phosphore.

Acide arsénieux. — Dès que le fluor se trouve en présence de l'acide arsénieux, il se fait une réaction violente, une flamme livide entoure l'acide; il se produit un corps liquide qui, repris par l'eau, fournit avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de sulfure d'arsenic.

Chlorure d'arsenic. — Le fluor réagit avec énergie sur le trichlorure d'arsenic. Il se produit du chlore et du fluorure d'arsenic.

Fluorure d'arsenic. — Lorsque l'on fait arriver un courant de fluor dans du trifluorure d'arsenic $AsFl^3$, le liquide s'échauffe rapidement et une partie du fluor est absorbée. Cette expérience semble donc indiquer l'existence d'un pentafluorure d'arsenic $AsFl^5$.

Dans nos recherches sur l'électrolyse du fluorure d'arsenic, nous avons indiqué d'ailleurs l'existence probable d'un pentafluorure d'arsenic et d'un oxyfluorure de formule $AsFl^3O^2$.

Oxyde de carbone. — Lorsque le fluor arrive dans une atmosphère d'oxyde de carbone il n'y a pas, à froid, de combinaison visible; l'appareil de platine ne s'échauffe pas sensiblement.

Acide carbonique. — Pas de réaction à froid.

Sulfure de carbone. — La vapeur du sulfure de carbone s'enflamme à froid au contact du fluor. Si l'on fait arriver le fluor au milieu du sulfure de carbone liquide, chaque bulle de gaz devient incandescente. Il se dégage un mélange gazeux de fluorures de soufre et de carbone, sans qu'il y ait dépôt de charbon.

Tétrachlorure de carbone. — Nous indiquerons, sur ce sujet, les expériences suivantes. On a rempli une capsule de platine de tétrachlorure de carbone récemment rectifié et l'on a recueilli le fluor qui le traversait bulle à bulle

dans un tube de verre, également plein de tétrachlorure, à la température de 15°. On a porté le tout sur la cuve à mercure; une petite couche de tétrachlorure recouvrait la surface du métal. Au moment où l'on a voulu faire passer le gaz dans un tube gradué et aussitôt que le tube a été un peu incliné, il s'est produit une violente détonation. Le tube à essai, l'entonnoir et le tube gradué ont été brisés en très petits fragments.

La surface du mercure s'est recouverte de suite d'une couche épaisse de crasse.

Cette explosion était due à l'action du mercure sur le fluor libre que j'avais transporté sur la cuve dans un tube de verre. En effet, si le tétrachlorure est à une température de 15° et s'il est bien rectifié, le fluor peut le traverser sans s'y dissoudre en notable quantité.

Aussitôt que le gaz est au contact du mercure, la combinaison du fluor et du métal se produit avec tant de violence que le tube est brisé. Cette expérience est comparable à l'action de l'eau sur le gaz ammoniac.

Cependant, lorsqu'on a saturé du tétrachlorure de carbone maintenu à + 15° par du fluor, il suffit de porter le liquide à l'ébullition pour en dégager un mélange gazeux dont une partie possède bien toutes les propriétés du tétrafluorure de carbone.

Voici deux analyses du gaz préparé dans ces conditions :

	cc	cc
Sur mercure sec.....	4,6	3,8
Après potasse alcoolique....	2,1	1,3

Le gaz absorbé par la potasse alcoolique est le tétrafluorure de carbone; le résidu est un autre fluorure de carbone décomposable à chaud par les métaux alcalins et non absorbable par la potasse aqueuse ou alcoolique.

Si le courant de fluor qui traverse le tétrachlorure de carbone est assez lent et si la température est supérieure à 30°, il y a substitution du fluor au chlore. Il se produit du

gaz tétrafluorure de carbone, dont une partie reste en solution dans le tétrachlorure, et il se dégage du chlore. Ce dernier gaz a été nettement caractérisé par son action sur l'eau, sur l'indigo, sur l'or et sur l'azotate d'argent.

Enfin un mélange de vapeurs de tétrachlorure de carbone et de fluor en excès prend feu spontanément avec détonation et mise en liberté abondante de chlore. Il n'y a pas de dépôt de charbon.

Cyanogène. — Le cyanogène est décomposé, à la température ordinaire, par le fluor avec formation d'une flamme blanche.

Cependant, si le fluor se trouve à une température de — 23°, il peut ne pas se produire de décomposition instantanée; les deux gaz se mélangent. Approché d'une flamme, ce mélange gazeux détone sans dépôt de charbon.

Acide borique anhydre. — Ce composé réagit très énergiquement à la température ordinaire sur le fluor; il se produit une vive incandescence et d'abondantes fumées blanches.

Chlorure de bore. — Le fluor décompose le chlorure de bore gazeux avec flamme. Sous une couche de chlorure de bore liquide, chaque bulle de fluor produit une flamme et laisse dégager du gaz fluorure de bore.

Silice. — La silice bien sèche est attaquée à froid par le fluor. Toute la masse devient lumineuse et l'incandescence est très grande. Il se produit en même temps un gaz qui fume abondamment au contact de l'air. L'eau le décompose avec dépôt de silice.

Chlorure de silicium. — Le fluor, arrivant dans le chlorure de silicium, refroidi à — 23°, ne produit pas de réactions; mais, à + 40°, la décomposition se produit avec une flamme peu éclairante; il y a formation de fluorure de silicium soluble en partie dans le chlorure.

CHAPITRE IV.

ACTION DU FLUOR SUR QUELQUES COMPOSÉS DES MÉTAUX.

Chlorures.

Chlorure de sodium. — Lorsque l'on met un fragment froid de chlorure de sodium, fondu au préalable, au contact du gaz fluor, il y a dégagement de chlore et formation de fluorure de sodium. Pour faire cette expérience, on fixe un morceau de chlorure de sodium fondu à un fil de platine. On emplit, par déplacement, une petite éprouvette en platine de gaz fluor, exactement comme on s'y prend pour le chlore. On descend ensuite, sans toucher les parois, le chlorure de sodium au milieu de l'atmosphère de fluor. Quelques instants après, on enlève le fragment de chlorure de sodium et l'on décante le gaz restant dans une éprouvette de verre contenant une solution d'azotate d'argent. On voit ce dernier fournir un abondant précipité de chlorure, insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'ammoniaque. On sait que le fluorure d'argent est au contraire un sel très soluble dans l'eau.

Le fluor déplace donc, à froid, le chlore des chlorures alcalins.

On peut disposer cette expérience plus simplement, en faisant passer un courant de fluor dans un tube de platine contenant des fragments de chlorure de sodium. Le gaz qui se dégage, agité avec de l'eau, fournit une solution qui dissout une feuille d'or et précipite en blanc une solution de nitrate d'argent. Ce précipité est insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites.

Chlorure de potassium. — Le fluor déplace de même, à froid, le chlore du chlorure de potassium.

Chlorure de calcium. — Le chlorure de calcium fondu

est attaqué, à froid, par le fluor; il se dégage du chlore, il se produit du fluorure de calcium. La réaction se fait sans flamme et sans incandescence.

Sesquichlorure de chrome. — A froid, il ne semble pas y avoir de réaction; mais, si la température s'élève un peu, la réaction se produit avec incandescence. Le sesquichlorure se recouvre d'une matière jaune insoluble dans l'eau et d'abondantes vapeurs se dégagent.

Protochlorure d'antimoine. — Le fluor réagit, à froid, sur le chlorure d'antimoine anhydre. Le chlorure se recouvre d'une flamme pâle, et il se produit de suite du fluorure d'antimoine.

Protochlorure de mercure. — Légèrement chauffé, le calomel est un peu attaqué par le fluor, avec formation à la surface d'un corps jaune insoluble dans l'eau.

Bichlorure de mercure. — Attaqué surtout à chaud, avec formation d'un sel jaune fondu.

Chlorure d'argent. — Le chlorure d'argent bien sec est attaqué de suite, à froid, par le fluor; il jaunit rapidement et repris par l'eau, il fournit du fluorure d'argent soluble et présentant bien tous les caractères de ce sel.

Bromures.

Bromure de potassium. — Dès que le fluor se trouve au contact du bromure de potassium une réaction très vive se produit. Le brome est de suite déplacé et se combine au fluor avec flamme. En même temps il se produit du fluorure de potassium facile à caractériser en reprenant la masse par l'eau.

Sesquibromure de chrome. — Rien à froid; au rouge sombre, violente incandescence et formation d'un composé jaune clair en partie volatilisé pendant l'expérience.

Bromure de zinc. — Le fluor ne réagit pas, à froid, sur le bromure de zinc; au rouge sombre, il se produit une vive incandescence; formation de fluorure de brome et de fluorure de zinc.

Iodures.

Iodure de potassium. — Dès que l'iodure de potassium se trouve au contact du fluor il devient noir, se recouvre d'iode qui ne tarde pas à brûler dans le fluor en produisant du fluorure d'iode. La réaction se fait avec un grand dégagement de chaleur et il reste finalement du fluorure alcalin.

Iodure de calcium. — Le fluor décompose l'iodure de calcium à froid, avec formation de fluorure de calcium et mise en liberté d'iode, qui se combine avec incandescence à l'excès de fluor.

Iodure de plomb. — Incandescence à froid et formation de fluorure de plomb.

Iodure de cuivre. — Rien à froid; au rouge sombre, incandescence.

Iodure de mercure. — Ce composé est attaqué, à froid, par le fluor; il se produit une flamme très vive et il reste un corps jaune qui présente les caractères d'un fluorure ou d'un fluoiodure de mercure.

Cyanures.

Cyanure de potassium. — Rien à froid. Légèrement chauffé, le cyanure est attaqué; production de petites détonations et combinaison avec une flamme pourpre.

Cyanure de zinc. — Le fluor attaque énergiquement le cyanure de zinc; à froid et en présence de l'air, on voit brûler le cyanogène.

Cyanure de mercure. — Rien à froid; si l'on chauffe légèrement, décomposition vive, flamme pourpre.

Cyanure d'argent. — Se décompose à froid avec incandescence au contact du fluor, en produisant une suite de détonations. Il se dégage un corps gazeux.

Ferrocyanure de potassium. — Au contact de l'air le fluor produit, à froid, une incandescence très vive et il se dégage du cyanogène brûlant avec une flamme pourpre.

Ferricyanure de potassium. — Même réaction.

Ferricyanure de plomb. — Même réaction.

Sulfocyanure de baryum. — Ce sel est attaqué, à froid, par le fluor; la décomposition se produit avec une belle flamme bleue.

Sulfocyanure de mercure. — Le fluor décompose instantanément ce sel avec incandescence.

Les chlorures, bromures, iodures et cyanures métalliques sont donc attaqués avec énergie par le fluor. La plupart de ces réactions se produisent à la température ordinaire et même avec incandescence.

Oxydes.

Potasse. — La potasse fondue, placée dans une atmosphère de fluor, ne tarde pas à produire de l'ozone et à se recouvrir d'une couche de fluorure alcalin, qui diminue ou limite la réaction. La solution aqueuse de potasse pure, dans laquelle on fait passer pendant quelques instants un courant de gaz fluor, ne nous a pas présenté de réactions nouvelles pouvant laisser entrevoir l'existence d'un composé oxygéné du fluor analogue à l'acide hypochloreux. Il semble plutôt se produire dans cette réaction un composé d'oxyde de potassium et d'eau oxygénée mélangé de fluorure de potassium. L'action générale du fluor sur les oxydes semble bien démontrer, du reste, que l'affinité du fluor pour l'oxygène paraît être très faible. Si la solution de

potasse renferme du chlore, il se fait rapidement de l'acide hypochloreux.

Soude. — La réaction est identique.

Chaux. — Le fluor réagit à froid sur l'oxyde de calcium; il se produit une lumière éblouissante et il se forme du fluorure de calcium, tandis que l'oxygène se dégage.

Baryte. — L'oxyde de baryum est attaqué à froid comme l'oxyde de calcium. Incandescence, dégagement d'oxygène et formation d'un fluorure. Le résidu, examiné au microscope, présente une apparence cristalline.

Alumine. — Aussitôt que le fluor arrive au contact de l'alumine, toute la masse devient lumineuse; il se fait un fluorure et il se dégage de l'oxygène.

Protoxyde de fer. — La variété de protoxyde de fer préparé par le procédé de Debray ne réagit pas à froid sur le fluor. Si l'on chauffe légèrement il se produit une violente incandescence et la masse se recouvre d'un fluorure ferrugineux de couleur blanche.

Oxyde de fer magnétique. — L'oxyde de fer magnétique stable, à haute température, n'est pas attaqué, à froid, par le fluor. Au rouge sombre, l'attaque est violente, et il se forme encore un fluorure blanc.

Sesquioxyde de fer. — Cet oxyde n'est pas décomposé par le fluor à froid, mais, lorsqu'il est légèrement chauffé, la réaction se produit avec incandescence. Dans un excès de fluor, il est entièrement transformé en une masse fondue, de couleur claire, dont les bords sont entourés d'une poussière d'un très beau rouge. Cette matière rouge provient de la décomposition pyrogénée d'une petite partie du fluorure de fer formé. Examiné au microscope, le résidu renferme souvent de petits cristaux transparents qui paraissent insolubles ou très peu solubles dans l'eau.

Protoxyde de nickel. — La décomposition par le fluor se produit à froid ; il se forme, à la surface de l'oxyde, un fluorure blanc fondu. Au microscope, on voit au milieu de la masse, de petits cristaux très nets légèrement verdâtres.

Sesquioxyde de nickel. — La décomposition se produit encore à froid, et il se forme un fluorure blanc, comme précédemment.

Oxyde de zinc. — Le fluor ne déplace pas l'oxygène de l'oxyde de zinc à froid ; au-dessous du rouge sombre, l'attaque se produit, mais elle est peu énergique. Il se forme un fluorure de zinc fondu.

Protoxyde de plomb. — Pas de réaction à froid ; à chaud, formation d'un produit jaunâtre qui vraisemblablement est un oxyfluorure de plomb.

Minium. — Rien à froid ; légèrement chauffé, s'attaque avec formation de fluorure de plomb.

Oxyde puce de plomb. — Attaqué à froid, avec formation d'une poudre blanche de fluorure ou d'oxyfluorure de plomb.

Oxyde de cuivre. — Pas de réaction à froid ; légèrement chauffé, il y a incandescence ; il se produit un corps noir fondu qui doit être un oxyfluorure de cuivre.

Oxyde rouge de mercure. — Rien à froid ; légèrement chauffé, il y a décomposition avec formation de fluorure jaune de mercure.

En résumé, les oxydes alcalins et alcalino-terreux sont attaqués à froid par le fluor. Avec ces derniers, en particulier, l'expérience est très belle, à cause, sans doute, de la température élevée à laquelle est porté l'excès d'oxyde et peut-être aussi grâce à la phosphorescence des composés formés. Avec les autres oxydes, la décomposition, pour se

produire, exige le plus souvent une élévation de température.

Sulfures.

Polysulfure de potassium. — Le polysulfure de potassium devient de suite incandescent au contact du fluor; il se dégage du fluorure de soufre et il reste finalement du fluorure de potassium.

Sulfure de baryum. — Le sulfure de baryum est décomposé, à froid, par le fluor; une incandescence énergique se produit : il se forme du fluorure de soufre et du fluorure de baryum.

Sulfure de fer. — N'est pas attaqué à froid par le fluor; au rouge sombre, incandescence et dégagement gazeux. Formation de fluorure de fer blanc.

Bisulfure de fer. — La pyrite n'est pas attaquée à froid par le fluor; mais, si l'on chauffe très légèrement, il se produit une attaque violente et il se dégage un corps gazeux.

Sulfure d'antimoine. — Le sulfure naturel d'antimoine est décomposé à froid par le fluor; il se produit une flamme bleue et il reste une masse amorphe de fluorure d'antimoine.

Azotures.

Azoture de bore. — L'azoture de bore est attaqué à froid par le fluor, avec une incandescence bleue très belle. Il se produit, en même temps, d'abondantes fumées de fluorure de bore.

Azoture de titane. — Rien à froid; à chaud, réaction très énergique, incandescence et formation de fumées blanches très intenses.

Phosphures.

Phosphure de calcium. — Ce composé est attaqué à froid par le fluor, avec formation de pentafluorure de phosphore et de fluorure de calcium.

Phosphure de zinc. — Pas de réaction à froid. Au rouge sombre, attaque énergique avec flamme. Production de fluorure de zinc et de pentafluorure de phosphore.

Phosphure de cuivre. — Le phosphure de cuivre essayé a été préparé par l'action directe du phosphore sur le cuivre. Nous avons indiqué sa préparation avec détail à propos de l'étude du trifluorure de phosphore ([1]).

Il ne se produit pas de combinaison à froid; en élevant la température à 100°, le phosphure de cuivre, qui émet déjà des vapeurs de phosphore, est entièrement décomposé avec flamme.

Sulfates.

Sulfate de potasse. — Le sulfate de potasse n'est pas attaqué à froid par le fluor. Au rouge sombre, il y a décomposition; il se dégage d'abondantes fumées blanches et il reste un résidu de fluorure de potassium.

Sulfate de manganèse. — Le sulfate de manganèse déshydraté n'est pas décomposé à froid par le fluor. Au rouge sombre, le soufre s'unit au fluor; la masse devient incandescente.

Sulfate de cuivre. — Le sulfate de cuivre anhydre ne donne rien à froid; il faut le porter au rouge pour qu'il y ait une réaction qui ne semble pas très vive, avec formation d'un corps noir qui est, sans doute, un oxyfluorure de cuivre. Le sulfate de cuivre hydraté n'est attaqué qu'au

---

([1]) H. Moissan, *Propriétés et préparation du trifluorure de phosphore* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VI, p. 433).

rouge sombre; mais, dans ce cas, la décomposition se complique par l'action exercée sur le fluor par l'eau d'hydratation.

La réaction du fluor sur la plupart des composés du cuivre se fait, d'ailleurs, avec peu d'énergie. Le faible dégagement de chaleur qui se produit lorsque le fluor s'unit au cuivre permettra probablement la décomposition, par voie ignée, d'un perfluorure de cuivre, si ce composé existe. Cette réaction fournirait peut-être un moyen de préparation chimique du fluor.

Le seul composé du cuivre qui produise une réaction énergique au contact du fluor est l'hydrure de cuivre, qui se décompose à froid avec une flamme verte, en laissant un produit noir fondu.

Azotates.

Azotate de potasse. — Pas de réaction, ni à froid, ni au rouge sombre.

Azotate d'ammoniaque. — Pas de réaction à froid.

Azotate de plomb. — Le fluor ne réagit pas à froid sur l'azotate de plomb. Au rouge sombre, la réaction n'est pas très énergique. Cependant il y a décomposition et formation de fluorure de plomb.

Azotate d'argent. — Pas de réaction à froid. Au rouge sombre, décomposition avec formation d'un fluorure jaune.

Phosphates.

Phosphate de soude. — Le fluor n'attaque pas le phosphate de soude à froid. Au rouge sombre, le pyrophosphate est attaqué et il se produit une flamme jaune.

Phosphate de chaux. — Le phosphate de chaux est attaqué à froid par le fluor ; il se fait une très belle incandescence en même temps qu'il se produit un gaz fumant

absorbable par l'eau qui paraît être l'oxyfluorure de phosphore et du fluorure de calcium.

Phosphate de manganèse. — Pas d'attaque à la température ordinaire. Au rouge sombre, décomposition avec flamme; la température s'élève et il se produit des fluorures de phosphore. Examiné au microscope après la réaction, chaque fragment de phosphate est entouré d'une gaine de petits cristaux incolores.

Phosphate de zinc. — Ce sel n'est pas attaqué à froid; il l'est difficilement au rouge sombre : il faut le porter à une température supérieure pour que la décomposition se produise plus énergiquement.

D'une façon générale, les phosphates sont attaqués par le fluor plus rapidement que les sulfates. Cela tient sans doute à ce que la chaleur de formation des fluorures de phosphore est très grande. Les phosphates essayés n'étaient pas attaquables à froid; mais, aussitôt que le rouge sombre était atteint, la décomposition se produisait, et le plus souvent, avec énergie.

Carbonates.

Bicarbonate de potasse. — Pas de réaction à froid; pas de réaction au rouge sombre.

Carbonate de soude. — Le carbonate de soude sec et pur est attaqué à froid par le fluor. La masse devient de suite incandescente et il reste un résidu de fluorure de sodium. Cette différence d'action du fluor sur un bicarbonate et sur un carbonate nous a semblé assez curieuse. Nous avons démontré précédemment que le fluor ne décomposait pas l'acide carbonique à la température ordinaire.

Carbonate de lithine. — Le fluor attaque ce sel à froid; la décomposition se produit avec flamme et il se fait un fluorure blanc de lithium.

Carbonate de chaux. — Au contact du fluor à froid le carbonate de chaux devient incandescent, émet une lumière très vive et il se fait du fluorure de calcium et un dégagement gazeux contenant de l'oxygène.

Carbonate de strontiane. — Même réaction qu'avec le carbonate de chaux; incandescence à froid et dégagement gazeux.

Carbonate de plomb. — Au contact du fluor, le carbonate de plomb devient incandescent et il se fait du fluorure de plomb fondu. Dégagement gazeux comme dans les cas précédents.

Borates.

Borate de soude. — Pas de réaction à froid. Au rouge sombre, le borate de soude anhydre n'est pas décomposé.

Borate de cuivre. — Le fluor attaque le borate de cuivre à la température ordinaire ; incandescence de toute la masse et production d'un résidu de couleur foncée.

Borate de zinc. — Pas d'attaque à froid. Au rouge sombre, décomposition avec incandescence et formation d'un fluorure de zinc blanc ; fumées intenses.

CHAPITRE V.

ACTION DU FLUOR SUR QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES.

Nous avons indiqué déjà, dans différentes Communications [1], quelle était l'action du fluor sur quelques composés organiques. Le plus souvent cette réaction est très violente et, dès que la décomposition du corps organique a commencé, la chaleur dégagée est assez grande pour que la destruction devienne totale et qu'il ne se produise que de l'acide fluorhydrique et des fluorures de car-

---

[1] *Préparation et propriétés du tétrafluorure de carbone* (*Comptes rendus,* t. CX, p. 951).

bone. Cette décomposition est surtout rapide pour les composés riches en hydrogène. Nous allons en trouver un exemple dans l'action du fluor sur les hydrogènes carbonés.

Carbures.

Éthylène. — Le fluor réagit avec beaucoup d'énergie sur le gaz éthylène. Nous donnerons les détails de cette expérience dans l'étude des fluorures de carbone qui paraîtra bientôt aux *Annales de Chimie et de Physique.*

Formène. — Lorsque l'on fait arriver le gaz fluor dans une atmosphère de formène, la décomposition du carbure se produit de suite avec flamme. Il se dépose du charbon et il se produit différents corps gazeux ne renfermant qu'une très petite quantité de tétrafluorure de carbone.

Chloroforme. — Le fluor peut traverser bulle à bulle le chloroforme froid sans produire d'incandescence. Le liquide, après saturation, a été porté à l'ébullition et a fourni un mélange gazeux dont une partie, environ le sixième, a été absorbée par la potasse alcoolique. Le gaz séparé de ce dernier liquide par la chaleur possédait les propriétés du tétrafluorure de carbone.

Lorsque l'on agite, dans un tube de verre, une très petite quantité de chloroforme en présence d'un excès de fluor, une violente détonation, accompagnée d'une flamme, se produit et le tube est brisé.

Si l'on fait arriver un courant de fluor dans du chloroforme maintenu en ébullition, la réaction devient très vive. Une flamme se produit avec persistance au milieu du liquide ; il se dépose du charbon et il se dégage différents gaz, parmi lesquels on peut caractériser l'acide fluorhydrique et le tétrafluorure de carbone.

Iodoforme. — Le fluor décompose l'iodoforme froid ou légèrement chauffé, avec incandescence.

Benzine. — Le fluor enflamme la vapeur de benzine; il se produit de l'acide fluorhydrique, des fluorures de carbone et un dépôt de charbon. Si l'on fait arriver le gaz fluor dans la benzine liquide, chaque bulle de gaz devient incandescente, et, si le courant de fluor est rapide, la décomposition se produit avec explosion.

Binitrobenzine. — Le fluor réagit à froid sur la binitrobenzine; ce composé prend feu et il se dépose du charbon.

Anthracène.— Décomposition très vive à froid, flamme, dépôt abondant de charbon.

Colophène. — Aussitôt que le fluor arrive au contact de ce carbure liquide, la décomposition se produit avec flamme et dépôt de charbon.

Paraffine. — Légèrement chauffée, décomposition avec flamme, dépôt de charbon, formation de fluorure de carbone et d'acide fluorhydrique. Rien à froid, ou du moins pas de réaction instantanée. Cependant, dans nos premiers essais sur l'isolement du fluor, les bouchons enduits de paraffine ont été carbonisés par le fluor. L'attaque semble donc se produire à froid, mais lentement.

Alcools.

Alcool éthylique. — Le fluor décompose, à la température ordinaire, la vapeur d'alcool éthylique avec flamme. Si l'on fait arriver le fluor au milieu de l'alcool liquide, la combinaison est encore très violente et se produit avec incandescence. Il ne se forme pas de dépôt de charbon, et après l'expérience l'alcool restant possède une odeur prononcée d'aldéhyde.

Alcool méthylique. — Même réaction, décomposition de la vapeur avec flamme; dans le liquide chaque bulle devient incandescente, sans dépôt de charbon.

Alcool amylique. — La vapeur s'enflamme au contact du fluor. Au milieu du liquide, chaque bulle de fluor produit une incandescence avec dépôt de charbon.

Saccharose. — Rien à froid; chauffé jusqu'à son point de fusion il commence à se décomposer dans le fluor, mais l'attaque est peu énergique.

Amidon. — Attaqué à froid avec dépôt de charbon, ce dernier ne tarde pas à brûler dans le fluor et à produire alors assez de chaleur pour que la décomposition devienne très rapide.

Glucose. — Rien à froid; chauffé légèrement, il est attaqué par le fluor avec dépôt de charbon. Lorsque la température s'élève, par suite de la réaction, la destruction devient rapide et complète, avec formation de fluorure de carbone et d'acide fluorhydrique.

Mannite. — Pas de réaction à la température ordinaire. Légèrement chauffée, destruction complète.

Inuline. — L'inuline est attaquée à froid par le fluor; il se produit une flamme, puis un dépôt de charbon qui disparaît rapidement dans un excès de gaz fluor.

Éthers.

Acétate d'éthyle. — La vapeur d'éther acétique brûle au contact du fluor. Lorsque l'on fait réagir ce gaz sur l'éther liquide, l'absorption est si violente que le liquide pénètre de suite dans l'appareil.

Chlorure de méthyle. — Le chlorure de méthyle liquide est décomposé par le fluor à la température de — 23°; flamme jaune, dépôt de charbon, formation d'acide fluorhydrique et de fluorure de carbone. Avec le chlorure de méthyle gazeux en présence d'un excès de fluor, détonation, flamme et production de chlore.

Iodure d'éthyle. — La vapeur d'iodure d'éthyle brûle dans le fluor. Ce gaz réagit très énergiquement sur le liquide, une flamme sort du tube et il se dépose de l'iode; finalement tout disparaît à l'état de composé volatil.

Borate de méthyle. — Le fluor décompose la vapeur de borate de méthyle avec flamme. Dans le liquide, chaque bulle de fluor devient incandescente et produit une belle lueur verte. Pas de dépôt de charbon.

Chlorure d'acétyle. — Le fluor ne semble pas produire de réaction visible à la température ordinaire.

Aldéhydes.

Aldéhyde éthylique. — La vapeur d'aldéhyde éthylique brûle au contact du fluor. Ce gaz arrivant dans l'aldéhyde liquide produit une décomposition violente avec flamme sans dépôt de charbon.

Chloral anhydre. — Le fluor réagit avec énergie sur le chloral; il décompose sa vapeur avec flamme. Chaque bulle de gaz qui traverse le liquide devient incandescente; pas de dépôt de charbon, formation d'un mélange gazeux renfermant du chlore et du tétrachlorure de carbone.

Analyse du gaz recueilli.

Sur mercure sec	14,4
Après agitation avec Hg	13,8
Après potasse alcoolique	11,4

Chloral hydraté. — Ce composé, très légèrement chauffé, est attaqué par le fluor avec production d'une flamme verdâtre.

Acides.

Acide formique. — Le fluor, en arrivant dans la vapeur d'acide formique, produit une flamme jaune; lorsqu'il

traverse le liquide, chaque bulle devient incandescente; pas de dépôt de charbon. Le liquide possède, après le passage du fluor, une odeur différente de celle de l'acide formique.

Acide acétique. — La réaction du fluor sur l'acide acétique est très énergique. La décomposition de la vapeur par le fluor se produit avec flamme, et, lorsque le gaz fluor traverse l'acide liquide, une incandescence très vive se produit et la réaction a lieu le plus souvent avec détonation.

Acide lactique. — Lorsque le gaz fluor traverse l'acide lactique, chaque bulle s'accompagne d'une flamme. Il n'y a pas de dépôt de charbon et pas d'odeur spéciale après l'expérience.

Acide citrique. — L'acide citrique froid fond d'abord au contact du fluor, puis se décompose ensuite avec difficulté.

Acide tartrique. — Pas de réaction à froid.

Acide gallique. — Incandescence à froid, combustion énergique et dépôt de charbon.

Acide benzoïque. — A froid, incandescence avec flamme, dépôt de charbon.

Acide salicylique. — Même réaction.

Acide picrique. — Pas de réaction à froid ni au rouge sombre.

Ammoniaques composées.

Diméthylamine. — La vapeur de diméthylamine brûle au contact du fluor. Dans le liquide chaque bulle gazeuse devient incandescente, et, pour peu que le courant de fluor soit rapide, il se produit une suite de détonations; il ne se forme pas de dépôt de charbon.

Aniline. — Le fluor et la vapeur d'aniline réagissent avec flamme. L'aniline liquide est décomposée aussi par le fluor avec incandescence. Abondant dépôt de charbon qui brûle rapidement, en fournissant du fluorure de carbone.

Pyridine. — La vapeur prend feu au contact du fluor. Ce dernier traversant le liquide produit une incandescence accompagnée d'un abondant dépôt de charbon.

Chlorhydrate de rosaniline. — Rien à froid ; légèrement chauffée, décomposition violente avec flamme.

Alcaloïdes.

Nicotine. — Le fluor arrivant au contact de la vapeur de nicotine produit une flamme éclairante. Dans l'alcaloïde liquide chaque bulle devient incandescente en produisant une décomposition énergique sans dépôt de charbon.

Morphine. — Cet alcaloïde est attaqué à froid par le fluor. Il se produit tout d'abord une décomposition violente avec formation d'acide fluorhydrique et dépôt de charbon, puis ce dernier corps disparaît rapidement en présence d'un excès de fluor.

Quinine. — La quinine prend feu au contact du fluor, la décomposition est très rapide.

Cinchonine. — Même réaction que pour la quinine et la morphine.

Strychnine. — La strychnine n'est pas attaquée à froid par le fluor. C'est un nouvel exemple à l'appui des observations déjà connues sur la stabilité de cet alcaloïde.

Sauf la strychnine, les alcaloïdes sont donc très facilement attaqués par le fluor. Dans un excès de ce gaz ces composés sont transformés en corps volatils et ne laissent pas de résidu appréciable.

CHAPITRE IV.

SUR LA PLACE DU FLUOR DANS LA CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES.

D'après l'ensemble de ses propriétés le fluor se place nettement en tête de la famille naturelle : fluor, chlore, brome et iode. Sa densité est normale ; il est coloré, comme tous les corps simples de cette famille, et sa couleur se rapproche beaucoup de celle du chlore, tout en étant plus affaiblie.

Un volume de fluor se combine à un volume d'hydrogène pour produire deux volumes d'acide fluorhydrique, et l'acide fluorhydrique produit dans ces conditions se rapproche bien de l'acide chlorhydrique par son énergie et par ses principales propriétés.

Le fluor fournit, avec les métalloïdes et les métaux, des combinaisons le plus souvent comparables aux composés chlorés.

Au point de vue chimique, le parallélisme est très grand. Le fluorure de silicium Si^2Fl^4 et le chlorure de silicium Si^2Cl^4 ont une composition analogue. Nous avons démontré qu'il en est de même pour les fluorures et les chlorures de phosphore. Les composés $PhFl^3$, $PhFl^5$, $PhFl^3O^2$ répondent bien aux chlorures $PhCl^3$, $PhCl^5$, $PhCl^3O^2$. Le chlore transforme le trichlorure de phosphore en pentachlorure, et le fluor transforme le trifluorure en pentafluorure.

Les fluorures métalliques sont très souvent isomorphes des chlorures : exemple, les fluorures alcalins et alcalino-terreux.

Nous indiquerons ici une différence que nous avons remarquée entre l'action exercée par le fluor et le chlore sur les métalloïdes et les métaux.

Lorsque le fluor se combine aux métalloïdes il fournit des corps plus volatils que les composés correspondants

chlorés. Au contraire, lorsqu'il s'unit aux métaux, il donne des produits dont le point de fusion est plus élevé que celui des chlorures correspondants. En un mot, le chlorure métallique est plus facilement liquide que le fluorure.

Le chlorure d'aluminium, par exemple, fond entre 186° et 190° (Friedel et Crafts). A la température de 350° ce composé est gazeux; il a été possible de prendre sa densité (H. Deville et Troost). Le fluorure d'aluminium, au contraire, n'est pas volatil à cette température, et même, au rouge, il ne produit pas de vapeurs.

Le sesquichlorure de fer est facilement volatil au rouge sombre; le fluorure ferrique, à la même température, ne produit rien de semblable.

Le chlorure de sodium fournit déjà des vapeurs au rouge sombre, tandis qu'à la même température le fluorure ne se volatilise pas.

Ce fait ressort nettement de l'ensemble de nos études sur les composés fluorés. Nous le mettons en évidence dans les deux Tableaux suivants, qui donnent les points de fusion des fluorures et des chlorures métalliques et les points d'ébullition des fluorures et des chlorures de métalloïdes.

A la température ordinaire.

Trichlorure de phosphore.....	liquide; bout à + 78°
Pentachlorure de phosphore	solide; bout vers + 148
Oxychlorure de phosphore.....	liquide; bout à + 107,5
Chlorure de silicium.....	liquide; bout à + 59
Chlorure de bore.....	liquide; bout à + 18,5
Chlorure de soufre.....	liquide; bout à + 139
Tétrachlorure de carbone.....	liquide; bout à + 78
Trifluorure de phosphore (1)....	gazeux.
Pentafluorure de phosphore (2)..	gazeux.

(1) Henri Moissan, *Sur la préparation et les propriétés du trifluorure de phosphore* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VI, p. 433).

(2) Henri Moissan, *Sur la préparation et les propriétés physiques*

Oxyfluorure de phosphore (1)...	gazeux.
Fluorure de silicium.....	gazeux.
Fluorure de bore.....	gazeux.
Fluorure de soufre (2).....	gazeux.
Tétrachlorure de carbone (3)....	gazeux.

Points de fusion de quelques chlorures métalliques.

Chlorure de potassium.....	738°
» de sodium.....	772
» de rubidium.....	719
» de calcium.....	719
» de strontium.....	825
» de lithium.....	598
» d'argent.....	260

Points de fusion de quelques fluorures métalliques.

Fluorure de potassium.....	789°
» de sodium.....	902
» de rubidium.....	753
» de calcium.....	902
» de strontium.....	902
» de lithium.....	801
» d'argent.....	435

Nous pouvons donc conclure qu'avec les métalloïdes le fluor produit des corps plus gazeux que le composé chloré correspondant, tandis qu'avec les métaux le fluor fournit des composés plus infusibles que les chlorures de même formule.

La combinaison du fluor avec l'hydrogène, l'acide

---

du pentafluorure de phosphore (*Comptes rendus*, t. CI, p. 1590. — *Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du gaz pentafluorure de phosphore* (même Recueil, t. CIII).

(1) HENRI MOISSAN, *Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore* $PhFl^3O^2$ (même Recueil, t. CII, p. 763).

(2) *Vide supra.*

(3) HENRI MOISSAN, *Recherches sur la préparation et les propriétés du tétrafluorure de carbone* (*Comptes rendus*, t. CX, p. 951).

fluorhydrique, se rapproche des composés métalliques. Son point d'ébullition est beaucoup plus élevé que celui du composé chloré correspondant. L'acide fluorhydrique bout à 19°,5, l'acide chlorhydrique, gazeux à la température ordinaire, bout vers — 80° (Faraday).

En même temps que ces analogies il existe aussi des différences que nous rappellerons.

Le fluorure de calcium semble se rapprocher plutôt de l'oxyde de calcium que du chlorure. Le fluorure d'argent est très soluble dans l'eau, tandis que le chlorure d'argent est insoluble. Le chlorure d'aluminium se décompose au contact de l'eau. Le fluorure d'aluminium, au contraire, est insoluble et possède une grande stabilité. Enfin les chaleurs de neutralisation de l'acide fluorhydrique par les oxydes métalliques, déterminées par M. Güntz, sont plus voisines des sulfates que des composés chlorés. De telle sorte que, tout en se rapprochant certainement du chlore, le fluor semble conserver aussi quelques analogies éloignées avec l'oxygène.

L'action du fluor sur le charbon vient encore confirmer cette manière de voir. En effet, le charbon de bois bien sec brûle dans le fluor comme il le fait dans l'oxygène, en produisant un corps gazeux qui est un fluorure de carbone.

Si l'on compare maintenant les séries similaires des composés organiques fluorés et chlorés, tels, par exemple, que les premiers éthers de la série grasse, on voit de suite que les propriétés de ces corps sont assez voisines, mais que les points d'ébullition des composés fluorés sont toujours beaucoup moins élevés.

Ces éthers sont doués d'une stabilité très grande; ils se saponifient plus difficilement que les éthers chlorés. Les points d'ébullition de ces différents éthers sont les suivants :

Fluorure d'éthyle.....	-32° (1)
Chlorure d'éthyle.....	$+12$
Bromure d'éthyle.....	$+38,8$
Iodure d'éthyle.....	$+72$

Cette différence se continue, d'ailleurs, pour les points d'ébullition des autres composés de la même série. Elle est environ de 42° entre le fluorure et le chlorure. Enfin, lorsque l'on s'élève dans la série en partant du méthyle, on remarque que les éthers fluorés jusqu'au fluorure de butyle sont gazeux; le fluor se substituant au chlore dans la molécule on abaisse donc, et de beaucoup, le point d'ébullition.

Ces éthers fluorés sont donc comparables aux combinaisons du fluor avec les métalloïdes. Leurs points d'ébullition fournissent donc une preuve de plus pour placer le fluor en tête de la famille du chlore.

Nous ajouterons que l'action du fluor libre sur les composés organiques hydrogénés ne peut pas être comparée à l'action du chlore. En effet, les réactions qui se font avec le fluor sont tellement violentes, qu'il ne se produit pas de composés intermédiaires, et qu'on arrive le plus souvent aux produits ultimes, tels que l'acide fluorhydrique et les fluorures de carbone.

Mais ce qui ressort avec évidence de toutes nos expériences, c'est l'activité chimique que possède ce nouveau corps simple. Il n'existe pas d'élément connu qui nous présente des réactions aussi énergiques.

En effet, le fluor se combine directement à l'hydrogène et au carbone sans l'intervention d'une énergie étrangère, ce qui ne se produit pas pour l'oxygène et le chlore. Sa chaleur de combinaison avec l'hydrogène, déterminée par

---

(1) H. Moissan, *Recherches sur les propriétés et la préparation du fluorure d'éthyle* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX, p. 266).

M. Berthelot et l'auteur de ce Mémoire, est supérieure à celle de tous les autres hydracides.

		Cal
$Fl + H = HFl$	gaz.....	$+ 38,6$
$Cl + H = HCl$	gaz.....	$+ 22,0$
$Br + H = BrCl$	gaz.....	$+ 13,5$
$I + H = HI$	gaz.....	$- 0,8$

S'il était besoin d'un nouvel exemple pour démontrer cette énergie, il suffirait de rappeler que le fluor décompose l'eau à la température ordinaire, en fournissant de l'ozone assez concentré pour apparaître avec la belle couleur bleue indiquée par MM. Hautefeuille et Chappuis. Son action si énergique sur le silicium et sur tous les métalloïdes a d'ailleurs été mise en évidence dans mes recherches précédentes.

CONCLUSIONS.

Nous pouvons résumer de la façon suivante nos recherches entreprises sur le fluor et publiées dans différents Mémoires.

Préparation.

On peut isoler le fluor de l'acide fluorhydrique par l'électrolyse en rendant cet acide conducteur au moyen du fluorure de potassium; l'hydrogène se dégage au pôle négatif et le fluor au pôle positif. Cette expérience se fait dans un tube en U en platine refroidi à — 23°. Les électrodes de platine sont isolées de l'appareil au moyen de bouchons en fluorine.

Pour avoir le fluor pur, on fait passer le gaz obtenu d'abord dans un petit serpentin refroidi à — 50°, et enfin dans un tube horizontal renfermant des fragments de fluorure de sodium. Ce composé retient les dernières traces de vapeurs d'acide fluorhydrique.

Propriétés organoleptiques.

Le gaz fluor possède une odeur qui rappelle tout à la fois celle de l'acide hypochloreux et celle de l'acide hypoazotique, odeur masquée par celle de l'ozone, qui se produit chaque fois que le fluor se trouve en présence de vapeur d'eau. Lorsque l'on a manié une certaine quantité de ce gaz, on reconnaît facilement son odeur quand il existe dans l'air en petite quantité, à la condition que cet air ne soit pas trop humide. Nous ajouterons aussi qu'il est très dangereux de respirer l'air contenant un peu de fluor et que ce gaz produit facilement une violente irritation des bronches et une anesthésie de la muqueuse nasale qui peut durer huit ou quinze jours.

Propriétés physiques.

Sous une épaisseur de 1^m, ce gaz possède une couleur jaune verdâtre, plus pâle et plus jaune que celle du chlore.

La densité du fluor, d'après plusieurs expériences, est de 1,265 ; la densité théorique serait de 1,316.

Ce gaz n'a pu être liquéfié, sous la pression ordinaire, à la température de $-95°$.

Son spectre présente 13 lignes brillantes placées dans le rouge, entre la raie $\lambda = 744$ et la raie $\lambda = 623$.

Ces raies répondent aux longueurs d'onde suivantes :

$\lambda = 744$	très faible	$\lambda = 685,5$	faible
740	»	683,5	»
734	»	677	forte
714	faible	640,5	»
704	»	634	»
691	»	623	»
687,5	»		

Examiné sur une épaisseur de 1^m, le fluor ne présente pas de bandes d'absorption.

Propriétés chimiques.

A la température ordinaire, le fluor enflamme le soufre, le sélénium et le tellure. Avec le soufre il produit un fluorure gazeux, avec le sélénium et le tellure des composés solides.

Il se combine au brome et à l'iode avec flamme.

Il ne paraît pas fournir de combinaison avec l'oxygène et l'azote. Le phosphore se combine avec flamme au fluor, en produisant du pentafluorure de phosphore. L'arsenic et l'antimoine s'y unissent à froid avec incandescence.

Le silicium cristallisé, le noir de fumée et le bore amorphe de Deville et Wœhler, projetés dans une atmosphère de fluor, deviennent de suite incandescents, se transforment en fluorures et la combinaison se produit avec un grand dégagement de chaleur.

L'hydrogène et le fluor se combinent dès qu'ils sont en présence, même à l'obscurité.

L'action du fluor sur les métaux est moins profonde que sur les métalloïdes, grâce à la production de fluorures solides qui limitent la réaction.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux prennent feu dans le fluor. Le plomb s'y transforme lentement et complètement en fluorure de plomb. Le fer réduit par l'hydrogène devient de suite incandescent au contact de ce gaz.

Le magnésium, l'aluminium, le manganèse, le nickel et l'argent, légèrement chauffés, brûlent avec éclat au contact du fluor. L'or et le platine ne sont attaqués qu'au rouge sombre et fournissent alors des fluorures capables de se dédoubler en fluor et en métal par une plus grande élévation de température.

L'eau est décomposée par le fluor à la température ordinaire, en acide fluorhydrique et en oxygène ozonisé. Lorsque la quantité d'eau est très petite et se trouve en

présence d'un grand excès de fluor, l'ozone est assez concentré pour apparaître avec sa belle couleur bleue.

L'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique gazeux sont décomposés avec flamme par le fluor.

Le trifluorure de phosphore, au contact du fluor, fournit de suite du pentafluorure.

L'oxyde de carbone et l'acide carbonique ne sont pas attaqués par ce gaz. Au contraire, le sulfure de carbone et le cyanogène sont décomposés avec incandescence.

Les chlorures des métalloïdes et les chlorures métalliques sont décomposés, à froid, par le gaz fluor. Il en est de même des bromures, des iodures, des cyanures métalliques.

Le fluor réagit sur un grand nombre d'oxydes métalliques, soit à froid, comme pour les oxydes alcalino-terreux, soit au rouge sombre pour les oxydes de fer, de nickel, de zinc et de plomb.

Les sulfates, les azotates et les phosphates, sauf ceux des métaux alcalino-terreux, ne sont attaqués qu'au rouge sombre. La plupart des carbonates le sont au contraire à froid.

Les composés organiques, lorsqu'ils sont riches en hydrogène, sont attaqués par le fluor avec une violence telle qu'il y a incandescence et, grâce à cette élévation de température, la décomposition est totale et ne fournit le plus souvent que de l'acide fluorhydrique et des composés fluorés du carbone.

C'est ainsi que les carbures et leurs dérivés prennent feu au contact du fluor. Il en est de même pour la plupart des alcools et des éthers.

Les acides sont décomposés avec plus de difficulté, surtout lorsque leur molécule est complexe.

Les ammoniaques composées et la plupart des alcaloïdes sont brûlés rapidement par le fluor et transformés en produits volatils.

Par l'ensemble de ses caractères physiques et chimiques, le fluor se place nettement en tête de la famille naturelle : fluor, chlore, brome et iode.

Telles sont les propriétés de ce nouveau corps simple, de ce radical des fluorures, pressenti par Ampère et par Humphry Davy, et que la Chimie peut enfin compter au nombre de ses éléments.

Les réactions si vives exercées par le fluor sur les corps simples ou composés, la façon violente avec laquelle ce gaz se substitue au chlore, au brome ou à l'iode, son énergie de combinaison avec l'hydrogène, le silicium et le carbone, nous démontrent surabondamment que de tous les corps simples isolés jusqu'ici le fluor est celui qui possède les affinités les plus puissantes.

ACTION DIRECTE DU FLUOR SUR LE PLATINE. PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES FLUORURES DE PLATINE ;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Dans les recherches entreprises jusqu'ici pour isoler le fluor, plusieurs savants ont cherché inutilement à préparer le fluorure de platine à l'état anhydre. Il semblait, d'après les analogies des fluorures et des chlorures, que le fluorure de platine pourrait se dédoubler en platine et en fluor par une simple élévation de température. C'est ainsi que M. Fremy écrivait, en 1856, les lignes suivantes : « Quant aux fluorures d'or et de platine qui auraient probablement donné du fluor par la calcination, si j'avais pu les obtenir à l'état anhydre, il m'a été impossible de les produire en unissant l'acide fluorhydrique aux oxydes hydratés d'or et de platine (1). »

(1) FREMY, *Recherches sur les fluorures* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 44).

Ce qui était impossible, et nous verrons plus loin pourquoi, en partant de l'acide fluorhydrique et d'oxydes hydratés, est devenu relativement facile en se servant de platine et de fluor. Nous avons déjà eu l'occasion, dans nos premières recherches sur le fluor, d'indiquer que le platine était facilement attaqué à chaud par ce corps simple ([1]). Nous avons vu aussi, au début de ces recherches, qu'à une température de 100° l'attaque du platine fondu ou laminé ne se produisait pas.

Le fluor pur attaquant fortement le platine à une température de 500° à 600°, il a suffi, pour obtenir la combinaison de ces deux corps, de chauffer au rouge sombre du platine maintenu dans un courant de gaz fluor. Si le maniement du fluor à la température ordinaire présente déjà de nombreuses difficultés, on comprend que notre expérience exige quelques précautions. Pour la réaliser, on prend un faisceau de fils de platine que l'on introduit dans un tube de platine épais ou dans un tube de fluorine traversé par un courant rapide de fluor et maintenu au rouge sombre. Aussitôt qu'il s'est formé du fluorure de platine, le faisceau de fils métalliques est retiré de l'appareil et placé dans un tube de verre bien sec. Si la préparation a été faite dans un tube de platine, une assez grande quantité de fluorure fondu reste dans l'appareil.

Il est à remarquer que, si le fluor renferme des vapeurs d'acide fluorhydrique, l'attaque du platine se produit avec plus de facilité. Ce fait semble nous indiquer l'existence d'un fluorhydrate de fluorure analogue à ceux que fournissent les métaux alcalins.

Les tubes de fluorine qui servent dans ces expériences sont faits au tour dans des morceaux choisis de fluorine blanche, aussi homogène que possible. Ils ont une lon-

---

([1]) H. Moissan, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XII, p. 472.

gueur de $0^m,20$ et leurs extrémités sont ajustées dans des montures de platine. Pour les porter au rouge sombre, on les entoure d'abord d'un gros fil de cuivre qui forme sur leur surface extérieure des spires très rapprochées et l'on a soin d'élever lentement la température au moyen d'un brûleur Bunsen.

Bifluorure de platine. — Le fluorure de platine se présente en masses fondues d'un rouge foncé ou en petits cristaux jaune chamois, rappelant la teinte du chlorure de platine anhydre. Ce sel est volatil ; à chaud, il attaque le verre avec énergie en donnant du fluorure de silicium et du platine.

C'est un corps éminemment hygroscopique; il attire très rapidement l'humidité et il nous a été impossible de le conserver quelques mois sans altération dans des tubes de verre bouchés et bien séchés au préalable.

Sa réaction la plus curieuse est celle qu'il fournit au contact de l'eau. Vient-on à mettre ce composé en présence d'une petite quantité d'eau distillée, dans une capsule de platine, il se produit de suite une solution de couleur fauve ; mais presque aussitôt le liquide s'échauffe et le fluorure se décompose en donnant de l'oxyde platinique hydraté et de l'acide fluorhydrique. Si la quantité d'eau est assez grande par rapport au fluorure et sa température peu élevée, il est facile de conserver la solution quelques instants sans que la décomposition se produise. Aussitôt que l'on porte le liquide à l'ébullition, on détermine rapidement le dédoublement indiqué ci-dessus.

Cette décomposition par l'eau explique comment il a été impossible jusqu'ici de préparer le fluorure de platine anhydre par voie humide.

Ce composé ne peut pas se produire au contact de l'eau, puisqu'il décompose rapidement ce liquide, le fluor s'unissant à l'hydrogène pour donner de l'acide fluorhydrique, et le platine se combinant à l'oxygène pour former

un précipité d'un brun jaune, soluble dans la potasse et rappelant, par ses propriétés, le bioxyde hydraté de M. Fremy PtO^2, H^2O^2.

Le bifluorure de platine peut s'unir aux fluorures de phosphore et aux chlorures de phosphore et donner naissance à des composés cristallisés.

Sous l'action d'une chaleur rouge, le fluorure de platine présente une importante réaction ; il se dédouble en fluor qui se dégage et en platine métallique.

On peut faire cette expérience en portant vivement au rouge, dans un tube de platine fermé à une extrémité, le fluorure préparé ainsi que nous venons de l'indiquer. Si l'on place alors du silicium cristallisé à l'extrémité ouverte du tube de platine dans lequel se fait ce dédoublement, on voit ce silicium prendre feu à la température ordinaire; cette réaction nous indique nettement que le fluor a été mis en liberté.

Enfin, si l'on examine le platine qui provient de cette décomposition, on voit très bien à l'œil nu que le métal est cristallisé. Le platine qui est mis en liberté en présence du fluor prend donc la forme cristalline. Ce nouvel exemple vient s'ajouter à ceux qui ont permis à M. Daubrée [1] d'appeler l'attention sur le rôle minéralisateur du fluor, conclusion qui a été, depuis, maintes fois confirmée, notamment par les belles synthèses minéralogiques de Henri Sainte-Claire Deville et de M. Hautefeuille.

Analyse. — L'analyse du fluorure de platine a été faite en dissolvant ce sel dans une grande quantité d'eau distillée refroidie à 0°, en décantant rapidement pour séparer la petite quantité de protofluorure insoluble qui s'est produite au contact du métal, et en décomposant ensuite le liquide à l'ébullition. On évapore à sec, on calcine, puis on laisse

---

[1] DAUBRÉE, *Études synthétiques de Géologie expérimentale*, p. 61.

refroidir la capsule sous une cloche à chlorure de calcium. Du poids de platine obtenu il est facile de déduire la composition du fluorure soluble dans l'eau.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

Première analyse.

	gr
Poids du tube de platine + fluorure.....	27,255
» » » après lavage à l'eau..	26,650
	0,605

Après décantation, il est resté un résidu insoluble formé de débris de fils de platine et de protofluorure insoluble.

Ce résidu pesait

$$0,359;$$

le poids du fluorure soluble était donc

$$0,605 - 0,359 = 0,246.$$

On a évaporé, puis calciné :

	gr
Capsule + résidu platine.....	20,852
Capsule vide.....	20,675
Platine.....	0,177

$$0,246 : 177 :: 100 : x,$$

ce qui nous donne

Platine.... 71,95 pour 100.

Deuxième analyse.

	gr
Poids du tube de platine + fluorure.....	27,366
» » » après lavage à l'eau..	27,197
	0,169

après décantation

Résidu insoluble sec formé de protofluorure de platine.....	0,027
Fluorure de platine soluble.....	0,142

On a évaporé, puis calciné :

	gr
Capsule + résidu platine	21,344
Capsule vide	21,242
Platine	0,102

$$0,142 : 0,102 :: 100 : x;$$

ce qui nous donne

Platine.... 71,83 pour 100.

Ces analyses sont concordantes et elles conduisent à la formule d'un bifluorure de platine. Le composé $PtFl^2$ devrait, en effet, donner les chiffres suivants :

	gr
Pt	72,18
Fl^2	27,82
	100,00

Protofluorure de platine. — Lorsqu'on épuise par l'eau froide les fils de platine qui ont été soumis à l'action du fluor, on remarque, à la surface du métal, une petite quantité d'un enduit jaune verdâtre, de couleur plus pâle que le bifluorure et insoluble dans l'eau. Ce composé est vraisemblablement le protofluorure de platine; par une élévation de température, il se dédouble aussi en fluor et en platine. Le poids de ce fluorure, préparé dans nos différentes expériences, n'a pas été suffisant pour en établir la composition.

Conclusions. — En résumé, on obtient le bifluorure de platine par l'union directe du fluor et du platine au rouge sombre. Ce fluorure décompose l'eau à la température ordinaire, ce qui explique pourquoi on ne peut pas le préparer par voie humide. Soumis à l'action d'une chaleur rouge, il se dédouble en platine cristallisé et en fluor.

Nous ajouterons que, lorsqu'il sera possible de préparer le fluorure de platine par une méthode détournée, c'est-

à-dire en partant d'un composé fluoré facile à obtenir au moyen de l'acide fluorhydrique, on possédera une préparation chimique du fluor.

Les essais que nous avons tentés dans cette voie ont été infructueux; cependant nous signalerons la réaction suivante qui nous a donné des résultats intéressants (1).

Lorsque l'on fait passer du pentafluorure de phosphore sur de la mousse de platine chauffée au rouge sombre, une partie du platine est attaquée et il se forme un composé volatil analogue aux corps très bien cristallisés obtenus par M. Schützenberger en faisant passer des vapeurs de chlorures de phosphore sur de la mousse de platine (2). Si ce composé peut être obtenu en notable quantité, peut-être sera-t-il facile de le dédoubler, dans certaines conditions de température, en fluor et en un composé moins fluoré. Du reste, dans des expériences publiées précédemment, nous avons pu obtenir dans l'action de la mousse de platine sur les différents fluorures de phosphore un mélange gazeux dans lequel le fluor libre a pu être caractérisé.

---

(1) HENRI MOISSAN, *Action du pentafluorure de phosphore sur la mousse de platine* (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. V).

(2) P. SCHUTZENBERGER, *Sur une nouvelle classe de composés platiniques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, p. 350).

SUR LES PHOSPHITES ET LES PYROPHOSPHITES;

PAR M. L. AMAT.

HISTORIQUE.

L'acide phosphoreux a été découvert en 1812 par Davy, mais la véritable composition de cet acide et de quelques-uns de ses sels ne fut déterminée qu'en 1816 par Berzélius (1).

De la composition du trichlorure de phosphore, cet illustre chimiste déduisit celle de l'acide phosphoreux; et, pour déterminer la basicité de cet acide, il analysa deux de ses sels, faciles à préparer par double décomposition, les sels de baryum et de plomb.

Il constata que ces phosphites renferment pour une molécule d'acide P^2O^3, deux molécules de base, $2BaO$, $2PbO$. Il mit aussi en évidence un point particulièrement intéressant de l'histoire des phosphites : l'existence dans ces corps des éléments de l'eau, qu'on ne pouvait éliminer par dessiccation sans décomposer le sel. L'analyse donnait pour ces deux phosphites la composition suivante :

Sel de baryte.....	$P^2O^3, 2BaO, 2H^2O = P^2O^7Ba^2H^4$
Sel de plomb.....	$P^2O^3, 2PbO \quad H^2O = P^2O^6Pb^2H^2$

formules qui montrent que le sel de baryte contient deux fois plus d'eau que le sel de plomb.

En 1816, H. Rose (2) dans un travail très complet sur les phosphites, vérifia les faits mis en évidence par Berzé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. III, p. 225; juillet 1816.
(2) *Ibid.*, t. XXXIV, p. 170.

lius et montra que, au point de vue de l'eau contenue dans ces corps, les phosphites se comportent en général comme le sel de plomb. Seuls les sels de chaux et de strontiane se rapprochent du sel de baryte.

Dans un Mémoire devenu classique (1846), Wurtz [1] exposa le résultat de ses recherches sur l'acide phosphoreux et les phosphites. Il trouva, le premier, que la formule de l'acide phosphoreux cristallisé est PO^3H^3; par conséquent, la formule du phosphite de plomb et de la plupart des phosphites se déduit de celle de l'acide cristallisé par la substitution à deux atomes d'hydrogène d'une quantité équivalente du métal. Les phosphites alcalino-terreux qui, d'après les analyses de Berzélius et de Rose, contenaient plus d'eau que le phosphite de plomb, faisaient exception à cette règle. Pourtant Wurtz, en reprenant l'étude du phosphite de baryte, constata que la formule de ce corps est bien $P^2O^7Ba^2H^4$, mais il remarqua que ce sel, sous l'action de la chaleur, peut perdre de l'eau; et, quoiqu'il n'arrivât pas alors à chasser complètement une molécule d'eau, il admit que la formule du sel de baryte sec est PO^3BaH, différant de $P^2O^7Ba^2H^4$ par de l'eau de cristallisation.

Wurtz ramène donc tous les phosphites à un type unique qui dérive de l'acide phosphoreux cristallisé PO^3H^3.

L'analyse de tous les phosphites obtenus jusqu'alors montre que, des trois atomes d'hydrogène contenus dans l'acide phosphoreux, deux seulement peuvent être remplacés par un métal. Wurtz est conduit à admettre, et cela par analogie avec la constitution probable de l'acide hypophosphoreux, que l'anhydride phosphoreux contient de l'hydrogène, et que par suite la formule de l'acide phosphoreux doit s'écrire $PO^2H, H^2O = HPO(OH)^2$.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 190.

La théorie de Wurtz sur la constitution des phosphites se résume donc en ces deux propositions :

1° La formule des phosphites dérive de la formule de l'acide phosphoreux cristallisé PO^3H^3.

2° Deux atomes seulement d'hydrogène de cet acide peuvent être remplacés par un métal pour donner deux séries de phosphites possibles, les phosphites neutres $HPO(OM)^2$ et les phosphites acides $HPO(OM)(OH)$.

Ces idées si simples de Wurtz, puisqu'elles faisaient rentrer la formule de tous les phosphites dans un type unique, ne furent pas admises par tous les savants; vingt et un ans plus tard, Rammelsberg (1), dans un très long travail sur les phosphites, crut démontrer que les phosphites alcalino-terreux ont bien, l'eau de cristallisation mise à part, la constitution indiquée par Berzélius et par Rose, et que, si la formule des phosphites peut en général se déduire de celle de l'acide phosphoreux cristallisé PO^3H^3, les sels de baryum, de strontium et de calcium font réellement exception à cette règle. Il donna à ce propos une théorie assez compliquée de la constitution des phosphites, théorie qu'il a plus tard reconnue fausse. En effet, dans un Mémoire paru en 1876 (2), il constata que ses expériences avaient porté sur des phosphites impurs, et que la formule du phosphite de baryte sec est bien celle qui correspond aux idées de Wurtz, PO^3HBa. La même année, Wurtz (3) publie de nouvelles analyses de phosphites alcalino-terreux et vérifie de son côté, en prenant des précautions particulières pour la dessiccation de ces sels, que la formule des phosphites de baryte et de chaux est bien HPO^3Ba et HPO^3Ca.

C'est donc seulement à cette date, c'est-à-dire soixante

---

(1) *Annales de Poggendorff*, 3e série, t. XI, p. 263; 1867.
(2) *Jahresbericht Chemie von Liebig*, p. 230; 1876.
(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences;* nov. 1876.

ans après la découverte de l'acide phosphoreux, trente-deux ans après les premiers travaux de Wurtz sur les phosphites, que se trouve démontré ce fait capital et pourtant bien simple :

La formule des phosphites se déduit de celle de l'acide phosphoreux PO^3H^3.

Si, d'un côté, la première proposition de Wurtz recevait cette éclatante confirmation, d'un autre côté la seconde semblait en contradiction avec les faits. Zimmermann (1) signalait en effet en 1874 l'existence d'un phosphite trisodique PO^3Na^3, sel qui, contrairement à la théorie précédente, faisait de l'acide phosphoreux un acide tribasique; à l'appui de cette conclusion, on peut signaler l'existence d'un éther triéthylique $PO^3(C^2H^5)^3$.

Il semblait donc y avoir, après le travail de Zimmermann, trois sortes de phosphites, PO^3M^3, PO^3HM^2, PO^3H^2M. De ces trois séries, une seule, la seconde, était bien connue, et c'est pour vérifier l'existence des deux autres que j'ai entrepris une étude générale des phosphites.

Cette étude m'a été facilitée par l'emploi de deux matières colorantes, le *méthylorange* et la *phtaléine du phénol* (2). M. A. Joly a montré, le premier (3), que, lorsqu'on sature une dissolution d'acide phosphorique par un alcali, la liqueur devient neutre au méthylorange lorsqu'on a ajouté une molécule d'alcali MOH à une molécule d'acide phosphorique PO^4H^3; au contraire, si l'on emploie la phtaleine du phénol (4), la neutralité est obtenue lorsque

---

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft,* t. VII, p. 289; 1874.

(2) Dans le cas où l'on n'aurait pas à sa disposition les deux matières colorantes précédentes, on pourrait remplacer le méthylorange par la cochenille, la phtaléine du phénol par le curcuma.

(3) *Comptes rendus,* t. XCIV, p. 529, février 1882.

(4) R. Thomson, *Journ. of the Chem. Society,* p. 682, juin 1883; *Chem. News,* t. XLVII, p. 123, 1883, et, à ce sujet, A. Joly, *Comptes rendus,* t. CII, p. 316; 1886.

à une molécule d'acide on a ajouté deux molécules d'alcali. M. Berthelot ([1]) a démontré que l'acide phosphoreux se comportait de la même façon.

Pour préparer une dissolution d'un phosphite acide HPO(OM)OH ou d'un phosphite neutre $HPO(OM)^2$, je n'avais qu'a saturer une dissolution d'acide phosphoreux par un alcali, en me servant comme réactif coloré, dans le premier cas du méthylorange, dans le second de la phtaléine du phénol.

De plus, l'emploi simultané de ces deux matières colorantes ([2]) me donnait pour l'analyse des phosphites solubles un procédé alcalimétrique très commode, suffisamment précis, et dont les résultats ont été toujours confirmés par les analyses pondérales.

Dans ces dernières, le phosphore a été dosé par les méthodes classiques, après oxydation préalable du sel par l'eau régale. L'hydrogène a été déterminé à l'état d'eau, par combustion au moyen de l'oxyde de cuivre. Enfin, pour m'assurer que, au point de vue du degré d'oxydation du phosphore, les sels étudiés appartenaient bien au type phosphoreux, j'ai déterminé leur pouvoir réducteur soit par la méthode de Rose reposant sur les propriétés du bichlorure de mercure, soit par une méthode beaucoup plus rapide, basée sur les propriétés oxydantes du permanganate de potasse. J'ai été amené, à ce sujet, à étudier cette dernière méthode ([3]) qui, quoique moins précise que la précédente, m'a rendu souvent service dans cette étude des phosphites.

([1]) *Comptes rendus*, t. C, p. 81 ; 1885.
([2]) A. Joly, *Comptes rendus*, t. C, p. 55; 1885.
([3]) *Comptes rendus*, t. CXI, p. 676; 1890.

Dans une première Partie de ce travail, nous montrerons que la théorie de Wurtz, du moins en ce qui concerne les combinaisons d'acide phosphoreux avec les bases métalliques [1], se trouve pleinement justifiée par la non-existence de phosphites tribasiques et par l'existence d'une série de phosphites acides HPO(OM)(OH).

Dans une deuxième Partie, nous démontrerons que l'action de la chaleur sur les phosphites acides HPO(OM)(OH) donne des sels d'un acide phosphoreux particulier, l'acide pyrophosphoreux, qui est à l'acide ordinaire ce que l'acide pyrophosphorique est à l'acide orthophosphorique. L'existence de ce nouvel acide confirme pleinement les idées de Wurtz sur l'acide phosphoreux ordinaire.

Avant d'entrer dans le détail de ces recherches, qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à M. A. Joly, directeur du laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure, qui a mis à ma disposition toutes les ressources de son laboratoire. C'est sous sa direction que j'ai exécuté ce travail, qui est en quelque sorte la continuation de ses recherches sur les composés oxygénés du phosphore.

Je remercie également M. H. Dufet, maître de conférences de Minéralogie à l'École Normale supérieure, qui a bien voulu s'occuper de l'étude cristallographique d'un certain nombre de phosphites acides.

---

[1] Quant aux combinaisons que forme l'acide phosphoreux avec les radicaux alcooliques, il y aurait lieu de rechercher si la théorie de Wurtz se trouve mise en défaut par l'existence d'éthers tels que le phosphite triéthylique $PO^3(C^2H^5)^3$. Je compte m'occuper plus tard de cette question.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DES PHOSPHITES.

SUR UN ESSAI DE PRÉPARATION DES PHOSPHITES TRIBASIQUES.

Pour préparer un phosphite trisodique, Zimmermann ajoute à l'acide phosphoreux une quantité de soude telle que le mélange ait la composition $PO^3HNa^2 + 4NaOH$.

Cette dissolution, traitée par l'alcool absolu, donne un mélange liquide qui, après agitation, se sépare en deux couches. La couche supérieure est une dissolution alcoolique de soude, la couche inférieure une dissolution aqueuse dans laquelle, pour un atome de phosphore, Zimmermann a trouvé trois atomes (2,87 et 3,01) de sodium. Il a admis l'existence, dans cette dissolution, du phosphite trisodique PO^3Na^3, quoiqu'il n'ait pu réussir à faire cristalliser ce sel.

J'ai repris ces expériences et je suis arrivé à une conclusion absolument opposée (1).

---

(1) Pour analyser un mélange de phosphite de soude et de soude, j'ai employé la méthode suivante, suffisamment exacte pour ce genre de recherches. A la dissolution alcaline colorée en rouge-violet par la phtaléine du phénol, on ajoute un volume v d'acide sulfurique capable de décolorer le liquide; le phosphite se trouve alors à l'état de phosphite disodique, neutre à ce réactif coloré, l'acide sulfurique ayant neutralisé l'excès de soude. Cette première opération étant terminée, dans le liquide, coloré maintenant en jaune par du méthylorange, on ajoute un nouveau volume v' d'acide sulfurique jusqu'à ce que la couleur du liquide vire au rose. Le phosphite se trouve alors à l'état de phosphite acide $HPO(ONa)OH$, le volume v' d'acide sulfurique ayant neutralisé une molécule de soude pour chaque molécule de phosphite.

La composition de la dissolution primitive est $HPO(ONa)^2 + \frac{v}{v'} NaOH$.

Ce mode de dosage suppose que la dissolution ne renferme pas de

Si les faits signalés par Zimmermann étaient bien fondés, l'acide phosphoreux devrait enlever complètement la soude d'une dissolution alcoolique, tant que la dissolution aqueuse du phosphite obtenu ne correspond pas à la composition PO^3Na^3. L'expérience montre qu'il n'en est rien : la soude n'est complètement enlevée à l'alcool que jusqu'au moment où l'acide phosphoreux se trouve à l'état de phosphite disodique. A partir de ce moment, la soude se partage entre la dissolution aqueuse et l'alcool, ce qui était facile à prévoir, la soude étant soluble dans ces deux dissolutions non miscibles.

D'ailleurs, si l'on répète les expériences de Zimmermann en ayant soin de continuer le traitement par l'alcool jusqu'au moment où la dissolution de phosphite ne cède plus de soude, on obtient non pas le phosphite trisodique, mais le phosphite disodique. Si l'alcool employé est à 95 pour 100 environ, il n'enlève que de la soude et l'on obtient une dissolution du sel disodique; si c'est de l'alcool absolu, il enlève de l'eau en même temps que de la soude et l'on obtient une dissolution de phosphite disodique, qui finit par laisser déposer des cristaux du sel hydraté ordinaire $HPO(ONa)^2 + 5H^2O$.

Il est évident que ces expériences doivent être faites autant que possible à l'abri de l'acide carbonique de l'air. Dans l'une d'elles, après une première série de lavages à l'alcool à 95°, le liquide présente la composition

$$HPO(NaO)^2 + \frac{1}{2}NaOH;$$

après une deuxième série de lavages

$$HPO(NaO)^2 + \frac{1}{4,7}NaOH;$$

---

carbonates; si elle en contient, il est nécessaire de faire une correction facile à calculer, connaissant la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans la liqueur et sachant que le bicarbonate de soude est neutre à la phtaléine du phénol. Cette correction doit être très petite.

après une troisième série

$$HPO(NaO)^2 + \frac{1}{12} NaOH.$$

On voit donc que rien, dans l'expérience de Zimmermann, n'autorise à admettre l'existence du sel PO^3Na^3; au contraire, les expériences qui vont suivre tendent à démontrer la non-existence de ce corps.

A une dissolution concentrée d'acide phosphoreux j'ai ajouté par petite portion, afin d'éviter une trop grande élévation de température, de la soude aussi peu carbonatée que possible. Le liquide obtenu, qui avait pour composition $HPO(ONa)^2 + 2,7 NaOH$, a été mis à évaporer dans le vide sec; au bout de quelques jours, la cristallisation a commencé. Les cristaux ont été séparés, par compression entre des feuilles de papier à filtre, d'une eau mère très sirupeuse dont la composition pouvait être représentée à peu près par

$$HPO(ONa)^2 + 4,7 NaOH + 0,08 Na^2CO^3 + 27 H^2O \text{ (1)}.$$

L'analyse de ces cristaux a donné les résultats suivants :

Dosage alcalimétrique. — $0^{gr},697$ de matière dissoute dans l'eau virent à la phtaléine du phénol par $0^{cc},4$ d'acide sulfurique contenant $19^{gr},9$ de SO^3 par litre et au méthylorange par une nouvelle addition de $9^{cc},1$; la composition est donc

$$HPO(ONa)^2 + 0,44 NaOH + Aq.$$

La soude totale est équivalente à $2 \times 9^{cc},1 + 0,4 = 18^{cc},6$ d'acide sulfurique, soit 29,66. Calculé par la formule suivante 29,16 pour 100.

Analyse. — Le liquide de la dissolution précédente oxydé par l'eau régale a donné $0^{gr},486$ de pyrophosphate de magnésie : soit $0^{gr},1357$ de phosphore, soit 14,03 pour 100.

1,044 de matière perd par dessiccation à 125° $0^{gr},437$, soit 41,86 pour 100.

---

(1) CO^2 de l'air absorbé pendant les opérations.

	Calculé.	Trouvé.	
P.....	31	14,35	14,03
Na^2....	46	»	»
O^3.....	48	»	»
H.....	1	»	»
$5H^2O$..	90	41,66	41,86
$HPO(NaO)^2 + 5H^2O$.....	216	100,00	

Ce sel est donc le phosphite disodique ordinaire et non le sel trisodique, quoiqu'il ait pris naissance dans un milieu fortement alcalin $PO^3Na^2H + 4,7NaOH$; d'ailleurs cette eau mère, traitée par l'alcool absolu, donnait immédiatement un nouveau dépôt de phosphite disodique.

Je me suis adressé à un autre phosphite pouvant facilement prendre naissance dans un milieu alcalin, le phosphite ammoniaco-magnésien. J'ai ajouté pour cela à une dissolution d'acide phosphoreux saturé par l'ammoniaque un excès de mixture magnésienne ammoniacale. Le liquide, devenu légèrement trouble, a été filtré, puis abandonné à lui-même dans un vase fermé. Contre les parois du vase se sont déposés de beaux petits cristaux, très réfringents, faciles à dessécher par simple exposition à l'air. L'analyse a montré que ces cristaux ne sont autre chose que le phosphite ammoniaco-magnésien auquel Rammelsberg, qui l'a préparé dans des conditions assez semblables, a donné la formule

$$(P^2O^3)^4(MgO)^3(AzH^4O)^2 2H^2O + 16H^2O$$
$$= P^4O^{12}H^4(AzH^4)^2Mg^3 + 16H^2O,$$

phosphite qui appartient au type des phosphites bibasiques $HPO(OM)^2$, quoiqu'il ait pris naissance dans un milieu fortement alcalin.

Ces expériences montrent donc qu'on ne saurait envisager l'acide phosphoreux comme un acide tribasique, comparable à ce point de vue à l'acide phosphorique; car,

dans toutes les circonstances où l'acide phosphorique donne un phosphate tribasique, l'acide phosphoreux donne toujours un phosphite bibasique et jamais un sel tribasique. D'ailleurs les données calorimétriques ne laissent aucun doute à ce sujet. Thomsen a montré que l'addition à une molécule d'acide phosphoreux d'une molécule de soude dégage $14^{cal},83$, une deuxième $13^{cal},63$, une troisième seulement $0^{cal},49$, nombre bien inférieur aux deux premiers. Il en résulte nettement que l'acide phosphoreux est un acide bibasique et je ne me serais pas occupé de cette question si Zimmermann n'avait pas signalé l'existence possible d'un phosphite trisodique.

PHOSPHITES ACIDES.

La série des phosphites neutres $HPO(OM)^2$ est la plus connue ; la plupart des sels qu'elle comprend sont insolubles et faciles à préparer par double décomposition.

En dehors des sels de cette série, on connaissait des phosphites plus acides, signalés par Rose et analysés par Wurtz :

$$\text{Sels alcalins.}\left\{\begin{array}{l}(P^2O^3)^3(K^2O)^2,7H^2O = P^3O^9K^2H^7,\\(P^2O^3)^3(Na^2O)^2,7H^2O = P^3O^9Na^2H^7.\end{array}\right.$$

$$\text{Sels alcalino-terreux....}\left\{\begin{array}{l}P^2O^6H^4Ba + H^2O,\\P^2O^6H^4Ca + H^2O.\end{array}\right.$$

Puis d'autres, dont l'existence paraît moins certaine, qui ont été décrits par Rammelsberg : un sel de baryte

$$H^5Ba^2P^3O^9,$$

une série de sels de zinc

$$H^5Zn^2P^3O^9,$$
$$H^9Zn^3P^5O^{15},$$
$$H^{11}Zn^2P^5O^{15};$$

soit en tout huit sels acides appartenant à cinq types différents. On ne connaissait donc pas la série des phosphites acides normaux $HPO(OM)(OH)$, ou du moins cette série n'était représentée que par deux termes, le sel de baryte et le sel de chaux.

Or les sels acides s'obtiennent, en général, plus facilement avec les métaux alcalins qu'avec les autres métaux; il y avait donc pour l'acide phosphoreux une lacune remarquable, qu'il m'a été d'autant plus facile de combler que ces sels acides se préparent avec une extrême facilité; l'un d'entre eux, le phosphite acide de soude, est destiné à devenir le plus important des phosphites solubles par ses propriétés et par son inaltérabilité.

Phosphite acide de soude $[HPO(ONa)(OH)]^2 + 5H^2O$.

Ce sel se prépare en saturant une dissolution d'acide phosphoreux par de la soude ou du carbonate de soude, de manière à atteindre la neutralité au méthylorange; cette dissolution est évaporée jusqu'à ce que, par refroidissement, le sel, plus soluble à chaud qu'à froid, puisse se déposer. Il est utile de se servir dans ce but des coefficients de solubilité donnés plus loin. On obtient une dissolution sursaturée qui cristallise au contact d'un fragment de phosphite solide. Si l'on n'a pas à sa disposition ce germe cristallin, il convient pour l'obtenir de concentrer davantage la dissolution, de manière à avoir un liquide de composition $PO^3H^2Na + 2\frac{1}{2}H^2O$, et même moins hydraté. Dans ce cas la dissolution se prend en masse, quelquefois à la température ordinaire, généralement à une température plus basse. Pour un liquide de composition identique à celle des cristaux qui doivent prendre naissance, $PO^3H^2Na + 2\frac{1}{2}H^2O$, la cristallisation a lieu par refroidissement au moyen du chlorure de méthyle s'évaporant à l'air libre, c'est-à-dire à une température supérieure à $-23°$.

Les cristaux de phosphite monosodique se séparent facilement de l'eau mère qui n'est pas aussi sirupeuse que celle des autres phosphites acides; ce sel se purifie par suite très bien par cristallisation; on le dessèche par simple exposition à l'air sur du papier à filtre.

Dosage alcalimétrique. — Sel neutre au méthylorange, comme l'exige la formule $HPO(ONa)(OH)$.

De plus $1^{gr},413$ de phosphite acide hydraté exige $15^{cc},0$ de soude contenant $19^{gr},22$ de Na^2O par litre pour obtenir la neutralité à le phtaléine du phénol. Calculé par la formule

$$[HPO(ONa)(OH)]^2 + 5H^2O : 15^{cc},1.$$

Analyse. — Après oxydation par l'eau régale de la dissolution précédente, on a obtenu $1^{gr},042$ de pyrophosphate de magnésie, soit 21,07 pour 100 de Ph.

$1^{gr},875$ de matière a donné $0^{gr},790$ d'eau par combustion avec l'oxyde de cuivre, soit 42,13 pour 100.

$0^{gr},8805$ de matière traitée par le bichlorure de mercure a donné $2^{gr},740$ de sous-chlorure; la matière a donc fixé 10,57 pour 100 d'oxygène.

$1^{gr},5175$ oxyde, par le permanganate de potasse, a fixé $0^{gr},1628$ d'oxygène, soit 10,73 pour 100.

$1^{gr},339$ oxyde, par le permanganate de potasse, a fixé $0^{gr},1445$ d'oxygène, soit 10,79 pour 100.

		Calculé.	Trouvé.
Ph^2	62	20,80	21,07
O^6	96	»	»
Na^2	46	»	»
H^4	4	»	»
$5H^2O$	90	42,28	42,13
$(PO^3H^2Na)^2, 5H^2O$	298	100	
O^2 fixé	32	10,74	10,57 10,79 10,73

Le phosphite monosodique $[HPO(ONa)(OH)]^2, 5H^2O$ forme de beaux cristaux inaltérables à l'air.

Prismes clinorhombiques (1) formés des faces $p\,h^1\,o^1\,a^1$ et g^2 comme faces dominantes; $b^{\frac{1}{6}}$ est généralement assez bien développée. Plus rarement on trouve des faces en zone avec p et g^2 ainsi que les faces $a^{\frac{1}{2}}$. Les paramètres sont

$$a : b : c :: 1,20173 : 1 : 0,79637, \qquad \beta = 70°7'.$$

Propriétés optiques. Le plan des axes optiques est le plan de symétrie. La bissectrice aiguë positive fait avec l'axe vertical, dans l'angle aigu des axes, les angles suivants :

Li.....	54°.35',5
Na.....	54.33,0
Tl.....	54.29,5

L'angle des axes, qui ne varie pas sensiblement avec la température, est

	2 V.
Li.....	77°.36',5
Na.....	77.38,0
Tl.....	77.40,5

La dispersion est donc très faible; elle est presque nulle pour celui des axes optiques qui est à peu près normal à h^1; pour cet axe, on a pour l'angle avec la bissectrice $\rho > \nu$. Pour l'autre au contraire $\rho < \nu$.

Les indices principaux ont été déterminés par réflexion totale; l'indice moyen pour les raies du Na, Li et Tl a été mesuré par la méthode du prisme.

La valeur de l'indice moyen pour la raie D a été la même dans les deux cas, $n_m = 1,4309$.

On a ainsi :

	n_g.	n_m.	n_p.
Li.....	»	1,4281	»
Na.....	1,4493	1,4309	1,4193
Tl.....	»	1,4334	»

Ces valeurs donnent $2\,V_D = 77°\,46'$ (valeur trouvée 77° 38').

---

(1) H. Dufet, *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, t. XII, p. 477; 1889.

Le phosphite monosodique est très soluble dans l'eau, plus soluble à chaud qu'à froid.

A 0°, 1gr d'eau dissout 0gr, 56 de sel anhydre PO^3NaH^2.

A 10°, 1gr d'eau dissout 0gr, 66 de sel anhydre PO^3NaH^2.

A 42°, point de fusion du sel, pour 1gr d'eau il y a 1gr, 93 de sel anhydre.

Ce sel fond à 42°. Si l'on fait évaporer à 100° le liquide ainsi obtenu, on ne tarde pas à voir se former des cristaux moins hydratés que le sel précédent. Il m'a été impossible de déterminer exactement la formule de ces cristaux, à cause de la difficulté qu'il y a à les séparer de leur eau mère très sirupeuse, qui n'est autre que le phosphate monosodique hydraté surfondu.

Le phosphite $[HPO(ONa)OH]^2 + 5H^2O$ perd son eau de cristallisation dans le vide sec, à la température ordinaire, en donnant le sel anhydre $HPO(ONa)(OH)$.

				Pour 100.
gr 2,046	de sel a perdu	gr 0,743	soit	30,72
2,1845	»	0,6735	»	30,82
1,413	»	0,435	»	30,78
Calculé.....				30,20

1gr, 364 de sel desséché dans le vide a donné 0gr, 245 d'eau par combustion, soit 17,96 pour 100. Calculé 17,31 pour 100.

Chaleur de dissolution des phosphites de soude. — L'étude de l'acide pyrophosphoreux qui sera exposée dans la deuxième Partie de ce travail exige la détermination préalable d'un certain nombre de données calorimétriques relatives aux phosphites de soude. Thomsen a mesuré la chaleur de saturation de l'acide phosphoreux par une et par deux molécules de soude, c'est-à-dire la chaleur de formation du phosphite acide et du phosphite neutre de soude à l'état dissous. Pour pouvoir déterminer la chaleur de formation de ces sels à l'état solide, il restait à

déterminer leur chaleur de dissolution, ce que l'on ne pouvait faire jusqu'à présent pour le phosphite acide.

On s'est servi dans ces recherches du calorimètre de M. Berthelot.

Phosphite acide de soude hydraté $(PO^3NaH^2)^2 + 5H^2O$. — Pour des liqueurs contenant $\frac{1}{20}$ de molécule par litre ($\frac{298}{20}$) on a trouvé, vers 15°, $-10^{cal},53$; $-10^{cal},62$; $-10^{cal},60$ comme chaleur de dissolution; soit en moyenne $-10^{cal},6$ (pour 298^{gr} de sel).

Phosphite acide de soude anhydre PO^3NaH^2. — Ce sel a été préparé par déshydratation à la température ordinaire du sel hydraté. On a trouvé pour la chaleur de dissolution: $0^{cal},83$, vers 14°,5; $0^{cal},76$, vers 15°,1; $0^{cal},73$, vers 13°,7; $0^{cal},74$, vers 13°,6; $0^{cal},68$, vers 12°,1. Cette chaleur de dissolution diminue avec la température. La dilution était voisine de $\frac{1}{10}$ de molécule par litre.

La chaleur de dissolution est donc en moyenne de $+0^{cal},75$ (pour 104^{gr} de sel).

De ces deux séries d'expériences on déduit

$$2(PO^3NaH^2)\text{sol.} + 5H^2O\text{liq.} = (PO^3NaH^2)^2, 5H^2O\text{ sol.} + 12^{cal},1$$

ou bien

$$2(PO^3NaH^2)\text{sol.} + 5H^2O\text{ sol.} = (PO^3NaH^2)^2, 5H^2O\text{ sol.} - 4^{cal},9.$$

Phosphite disodique hydraté $PO^3HNa^2 + 5H^2O$. — Ce sel a été préparé en évaporant une dissolution neutre à la phtaléine du phénol, obtenue en saturant de l'acide phosphoreux par de la soude. Les cristaux, desséchés avec soin, correspondaient à la formule $PO^3HNa^2 + 5H^2O$; $1^{gr},4392$ de ce sel, placé d'abord dans le vide sec, puis chauffé à 140°, a perdu $0^{gr},6008$ d'eau, soit 41,70 pour 100. Calculé 41,67. Ces cristaux fondaient à 53°.

On a trouvé ainsi pour une dilution voisine de $\frac{1}{10}$ de molécule par litre $-4^{cal},57$; $-4^{cal},63$; $-4^{cal},59$. La

chaleur de dissolution est donc en moyenne de $-4^{cal},6$ (pour 216^{gr} de sel).

Phosphite disodique anhydre PO^3HNa^2. — Ce sel a été obtenu en déshydratant le sel précédent d'abord dans le vide sec, pour éviter la fusion de la matière, puis à 140°.

On a trouvé ainsi, pour une dilution voisine de $\frac{1}{10}$ de molécule par litre : $+9^{cal},11$; $9^{cal},19$.

La chaleur de dissolution est donc en moyenne de $+9^{cal},15$ (pour 126^{gr} de sel).

D'où l'on déduit

$$PO^3Na^2H\,sol. + 5H^2O\,liq. = PO^3Na^2H, 5H^2O\,sol. + 13^{cal},75$$

ou bien

$$PO^3Na^2H\,sol. + 5H^2O\,sol. = PO^3Na^2H, 5H^2O\,sol. + 6^{cal},55.$$

Si l'on joint à ces données la chaleur de dissolution de l'acide phosphoreux PO^3H^3 ($-0,13$), la chaleur de dissolution de la soude $NaOH$ ($+9,78$), la chaleur de saturation de l'acide phosphoreux par une ($14^{cal},83$) et par deux ($28^{cal},45$) molécules de soude, on trouve que la chaleur de formation des phosphites de soude solides à partir de l'acide et de la base solides est

$$PO^3H^3\,sol. + NaOH\,sol. = PO^3NaH^2\,sol. + H^2O\,sol. : +25^{cal},2$$
$$PO^3H^3\,sol. + 2NaOH\,sol. = PO^3Na^2H\,sol. + 2H^2O\,sol. : +41^{cal},6.$$

Phosphite acide de potasse $HPO(OK)(OH)$.

Ce sel se prépare comme le phosphite acide de soude; la dissolution est évaporée à 100° jusqu'à ce qu'elle cristallise par refroidissement (à 10°, 1^{gr} d'eau dissout environ 1,72 de sel); les cristaux décantés sont desséchés dans le vide sec sur une assiette poreuse; ils retiennent toujours, dans ces conditions, une très petite quantité d'eau dont on peut les débarrasser en les chauffant à 100°.

Dosage alcalimétrique. — Sel neutre au méthylorange.

$0^{gr},594$ de sel vire à la phtaléine par $8^{cc},7$ de soude contenant $17^{gr},7$ de Na^2O par litre. Calculé par la formule PO^3H^2K, $8^{cc},7$.

Analyse. — $1^{gr},155$ de sel donne par oxydation $1^{gr},047$ de pyrophosphate de magnésie, soit 25,47 pour 100 de phosphore.

$0^{gr},6425$ de sel donne $1^{gr},243$ de chloroplatinate de potasse, ce qui correspond à $0^{gr},2123$ de potassium, soit 32,89 pour 100.

$1^{gr},3215$ donne $0^{gr},207$ d'eau par combustion, soit 15,66 pour 100.

$2^{gr},2125$ donne $0^{gr},3435$ d'eau par combustion, soit 15,52 pour 100.

		Calculé.	Trouvé.
Ph.....	31	25,83	25,47
K.....	39	32,50	32,89
O^2.....	32	»	»
H^2O.....	18	15,00	15,66–15,52
PO^3KH^2...	120	100,00	

Ce sel se présente sous la forme de beaux cristaux clinorhombiques (1) formés des faces m, p, a^1, allongés suivant la zone du prisme; l'angle du prisme est 72°35′ :

$$a : b : c :: 1,3913 : 1 : 1,7197,$$
$$\beta = 78°10'30''.$$

Le plan des axes est le plan de symétrie; la bissectrice aiguë fait un angle de 52° avec l'axe vertical dans l'angle obtus des axes. L'angle vrai des axes est voisin de 36°10′.

Phosphite acide d'ammoniaque $HPO(AzH^4O)(OH)$.

Pour obtenir ce sel, il suffit de saturer une dissolution d'acide phosphoreux par de l'ammoniaque, de manière à obtenir un liquide neutre au méthylorange. La solution obtenue est évaporée jusqu'à ce qu'une goutte cristallise par refroidissement; ou bien, si l'on a calculé à l'avance la quantité de sel qui doit se former, jusqu'à ce que la dissolution ait un poids supérieur de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{5}$ à celui du sel. Si l'on éva-

(1) H. Dufet, *Observations inédites.*

porait sans précaution, on pourrait décomposer le phosphite d'ammoniaque, comme on le verra plus loin. Par refroidissement on obtient de magnifiques cristaux, que l'on fait égoutter sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique et que l'on dessèche ensuite dans le vide sec ou mieux à 100°.

C'est un sel déliquescent qui se dépose sans eau de cristallisation, qu'on l'obtienne, soit par le procédé que je viens de décrire, soit par évaporation d'une dissolution à la température ordinaire et dans le vide.

Il se présente sous la forme de prismes clinorhombiques (1) de 106°,52; cristaux aplatis suivant a^1, avec les faces p, e^1, m, g^3 :

$$a : b : c :: 0,7616 : 1 : 0,9618,$$
$$\beta = 76°53'20''.$$

Plan des axes perpendiculaire au plan de symétrie, faisant un angle de 67° avec l'axe vertical dans l'angle obtus des axes.

Angle des axes $2A_D = 13°50'$ dans l'huile d'indice 1,467.

Dosage alcalimétrique. — Sel neutre au méthylorange; on ne peut pas, comme dans les sels précédents, faire l'analyse au moyen de la phtaléine du phénol, l'ammoniaque ne donnant pas avec cette matière colorante de virage net.

Analyse. — $0^{gr},716$ de matière a donné $1^{gr},573$ de chloroplatinate d'ammoniaque, soit $0^{gr},1197$ d'ammoniaque; après calcination, on a obtenu $0^{gr},693$ de platine, soit $0^{gr},1198$ d'ammoniaque ou 16,76 pour 100; $0^{gr},821$ de matière a donné après oxydation par l'eau régale $0^{gr},924$ de pyrophosphate de magnésie, soit 31,38 pour 100 de phosphore.

		Calculé.	Trouvé.
P.....	31	31,31	31,38
AzH^3.....	17	17,17	16,76
O^3.....	48	»	»
H^3.....	3	»	»
$PO^3AzH^4H^2$..	99	100,00	

(1) H. Dufet, *Observations inédites.*

Ce sel est très soluble dans l'eau. 1gr d'eau dissout environ à

0°	1,71	de sel
14,5	1,90	»
31	2,60	»

et, à partir de là, la solubilité croît avec une très grande rapidité.

Maintenu à 100°, ce sel n'éprouve aucune altération; il fond vers 123°; mais la présence d'une très petite quantité d'eau abaisse considérablement la température de fusion. Le sel fondu commence à dégager un peu d'ammoniaque et à 145° il en perd sensiblement la moitié, sans que la moindre odeur d'hydrogène phosphoré se manifeste; par refroidissement, on obtient une masse gommeuse dans laquelle apparaissent quelquefois des houppes cristallines; à température plus élevée, de l'hydrogène phosphoré se dégage ainsi que de l'ammoniaque, et il reste de l'acide phosphorique.

On peut arriver facilement à ce phosphite au moyen du phosphite diammonique $HPO(AzH^4O)^2 + H^2O$, en chauffant ce dernier à 100°, ou, plus simplement, en le maintenant à la température ordinaire dans le vide sec; les cristaux s'effleurissent ainsi rapidement et, au bout de quelques jours, ils cessent de perdre de leur poids.

C'est ainsi que 0gr,704 de ce sel a perdu dans cinq jours 26,2 pour 100.

La réaction

$$(PO^3H(AzH^4)^2 + H^2O) = PhO^3H^2AzH^4 + AzH^3 + H^2O$$

suppose une perte d'eau et d'ammoniaque égale à 26,1 pour 100.

C'est l'eau qui s'échappe d'abord; au bout de vingt-trois heures dans le vide sec, la perte d'eau était de 13,9 pour 100 et le résidu, soumis à l'analyse, contenait 24,5 pour

100 d'ammoniaque; la réaction

$$[PO^3H(AzH^4)^2 + H^2O] = PO^3H(AzH^4)^2 + H^2O$$

exige : perte d'eau ,13,4 pour 100; ammoniaque, 25,3 pour 100.

Wurtz avait déjà observé qu'à la température de 100° la molécule d'eau de cristallisation s'échappe d'abord, puis que le sel diminue constamment de poids en perdant de l'ammoniaque; il est certain que, s'il avait continué l'expérience jusqu'au bout, il serait arrivé au phosphite acide.

Inversement, si l'on fait passer un courant d'ammoniaque sur ce phosphite acide, l'ammoniaque n'est pas sensiblement absorbée à la température ordinaire; mais bien avant 100°, l'absorption est très rapide et l'on obtient le phosphite d'ammoniaque sous la forme d'une poudre blanchâtre. C'est ainsi qu'en faisant passer de l'ammoniaque sur le sel en gros cristaux, circonstance défavorable pour une absorption complète, j'ai obtenu pour $1^{gr},488$ une augmentation de poids de $0^{gr},225$ au lieu de $0^{gr},255$ que suppose la théorie. Ce phosphite disodique ainsi formé présente nettement le phénomène de la dissociation; vers 73°, la tension est voisine de $1^{cm},5$.

Phosphite acide de lithine $HPO(OLi)(OH)$.

Ce sel a été obtenu comme les sels précédents; il est très soluble dans l'eau et, pour le faire cristalliser, il est nécessaire de faire évaporer presque à sec sa dissolution. On enlève l'eau mère sirupeuse au moyen d'une plaque de porcelaine poreuse et on le dessèche dans le vide sec.

Les petits cristaux ainsi obtenus, chauffés à 100°, ne changent pas de poids.

Dosage alcalimétrique. — Sel neutre au méthylorange.

$0^{gr},764$ de matière traitée par une liqueur titrée de soude, $0^{m},564$ de $NaOH$ par litre, exige $15^{cc},55$ de cette dissolution pour atteindre la neutralité au méthylorange; calculé $15^{cc},4$.

Analyse. — $0^{gr},6239$ de matière a donné $2^{gr},177$ de phosphate de bismuth (1), soit 35,46 pour 100 de phosphore.

$0^{gr},6635$ débarrassé de phosphore au moyen du phosphate de bismuth a donné $0^{gr},4252$ de sulfate lithine, soit 18,13 pour 100 de Li^2O.

$0^{gr},701$ donne $0^{gr},1478$ d'eau par combustion avec CuO, soit 21,08 pour 100.

		Calculé.	Trouvé.
Li^2O	30	18,13	18,18
Ph^2	62	35,46	35,23
$2H^2O$	36	20,45	21,08
O^3	48	»	»
$2(PO^3LiH^2)$....	176	100,00	

Phosphite acide de thallium HPO(OTl)(OH).

C'est un sel très soluble dans l'eau; il cristallise très bien par évaporation au-dessus de l'acide sulfurique. Il fond à une température très basse, 70°-71°, point de fusion voisin de celui de l'acide phosphoreux; c'est, parmi les phosphites acides anhydres, celui dont le point de fusion est le plus bas. Abandonné à l'air, il attire l'humidité, et se liquéfie ainsi pendant l'été, se solidifie en hiver, circonstances qui pourraient faire croire à un point de fusion plus bas que 70°-71°.

Dosage alcalimétrique. — Sel neutre au méthylorange.

$1^{gr},244$ de sel vire à la phtaléine par $7^{cc},85$ de soude à $0^{m},564$ NaOH par litre; calculé $7^{cc},75$.

Analyse. — $0^{gr},955$ de matière a donné : 1° $0^{gr},369$ de pyro-

(1) Le dosage du phosphore des phosphites alcalins peut se faire au moyen du bismuth par la méthode indiquée par Chancel. Le phosphite est oxydé par une eau régale contenant beaucoup d'acide azotique; on évapore à sec et on reprend par l'acide azotique; on recommence même une deuxième fois cette opération afin d'être bien sûr qu'il ne reste plus de chlore. La matière ainsi oxydée, dissoute dans l'eau, est traitée par le nitrate de bismuth dans les conditions indiquées par Chancel. On sépare le phosphate de bismuth par filtration.

Le liquide, débarrassé de l'excès de bismuth par l'hydrogène sulfuré, contient la base qu'il est alors facile de doser à l'état de sulfate.

phosphite de magnésie, soit 10,79 pour 100 de phosphore ; 2° $1^{gr},1005$ d'iodure de thallium ou $1^{gr},1005$, $0^{gr},6163 = 0^{gr},6782$ de Tl, soit 71,02 pour 100.

$1^{gr},9364$ a donné $0^{gr},1298$ d'eau par combustion avec CuO, soit 6,70 pour 100.

		Calculé.	Trouvé.
Tl.....	204	71,58	71,02
Ph.....	31	10,88	10,79
O^2.....	32	»	»
H^2O.....	18	6,32	6,70
PO^3H^3Tl....	285	100,00	

Phosphite acide de baryte $H^2P^2O^6BaH^2 + Aq$.

Ce sel a été signalé par Rose et étudié surtout par Wurtz qui lui a attribué la formule $H^2(PO^3)^2BaH^2 + H^2O$.

Je l'ai préparé en saturant à froid de l'acide phosphoreux par la baryte ; il est bon que la dissolution ainsi obtenue soit légèrement acide au méthylorange, sans quoi le phosphite acide qui se dépose par évaporation dans le vide peut être souillé d'un peu de phosphite neutre. Si le phosphite acide a pris naissance dans un milieu très acide, on enlève l'eau mère par un lavage à l'éther.

Indépendamment de l'hydrate $(PO^3)^2BaH^4 + H^2O$, il paraît en exister deux autres : l'un $(PO^3)^2BaH^4 + 2H^2O$, qui a été signalé par Rammelsberg, et un autre

$$(PO^3)^2BaH^4 + 3H^2O,$$

que j'ai rencontré dans une préparation. Il est constitué par de petites aiguilles flexibles implantées dans une masse d'apparence gélatineuse mais entièrement cristalline, formée de petits cristaux soyeux et enchevêtrés, emprisonnant beaucoup d'eau mère. Cette eau mère est facile à chasser par une forte compression entre des feuilles de papier à filtre. J'ai obtenu environ 50^{gr} de ce produit dont les cristaux semblaient plutôt effleuris qu'humides.

	Eau.
$1^{gr},243$ de cette matière placée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique a perdu à la température ordinaire	gr 0,121
Desséchée ensuite à 100°-110° dans le vide sec	0,0645
Par combustion de la matière ainsi obtenue avec CuO	0,127
Eau totale	0,3125

soit 25,14 pour 100; la formule $(PO^3)^2BaH^4 + 3H^2O$ suppose 25,50 pour 100.

Les nombres 121, 64,5, 127, qui sont très sensiblement dans le rapport de 2 à 1 et à 2, montrent que le sel perd deux molécules d'eau dans le vide, une à 100°-110° dans le vide sec et qu'il reste encore dans le sel les éléments de deux molécules d'eau.

Je n'ai pu obtenir cet hydrate qu'une seule fois. Généralement la teneur en eau des cristaux de phosphite acide de baryte est variable, soit qu'on ait affaire à un mélange des hydrates précédents, ou à un de ces hydrates plus ou moins effleuris. Quoi qu'il en soit, si l'on veut obtenir un produit contenant toujours la même quantité d'eau, point important pour la deuxième Partie de ce travail, il suffit de laisser séjourner le sel, sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique, pour arriver rapidement au terme $(PO^3)^2BaH^4 + H^2O$.

Une dissolution de phosphite acide de baryte, traitée par une dissolution de soude ajoutée par petites portions, ne donne pas d'abord de précipité; puis, à mesure que la quantité de soude augmente, il se forme un précipité gélatineux de phosphite neutre qui devient rapidement cristallin par agitation ou par frottement.

Phosphite acide de strontiane $H^2P^2O^6SrH^2$.

Ce sel a été obtenu en neutralisant 2 molécules d'acide phosphoreux par 1 molécule de carbonate de strontiane. Le liquide filtré est mis à évaporer dans le vide. Le phosphite acide de strontiane se présente sous la forme de

petits cristaux incolores. Chauffés dans le vide sec à 100°-110°, ils ne varient pas de poids; le sel ne contient pas d'eau de cristallisation.

Analyse. — 1gr,118 de matière a donné 0gr,828 de sulfate de strontiane et après oxydation 0gr,9695 de pyrophosphate de magnésie :

		Calculé.	Trouvé.
SrO	103,5	41,48	41,77
Ph^2.....	62	24,85	24,22
O^5.....	80	»	
H^4.....	4	»	
$P^2O^6SrH^4$.	249,5	100,00	

Phosphite acide de chaux $H^2P^2O^6CaH^2 + H^2O$.

Ce sel a été étudié par Wurtz. Je l'ai préparé en saturant 2 molécules d'acide phosphoreux par 1 molécule de carbonate de chaux. Après filtration, le liquide est mis à évaporer dans le vide et le phosphite acide de chaux cristallise très facilement.

Phosphite acide de magnésie $H^2P^2O^6MgH^2$.

J'ai essayé de préparer ce sel en traitant une dissolution concentrée d'acide phosphoreux par de la magnésie, jusqu'au moment où il se forme un précipité persistant; après filtration et évaporation du liquide on obtient une masse gommeuse que je n'ai pu faire cristalliser. Une fois pourtant, en traitant cette masse gommeuse, acide au méthylorange, par de l'éther, j'ai obtenu de très petits cristaux, qui, desséchés à 100°, avaient sensiblement la composition du phosphite acide de magnésie, avec un léger excès d'acide phosphoreux $(PO^3)^2MgH^4 + \frac{1}{8}PO^3H^3$, qu'un lavage plus complet à l'éther aurait pu enlever.

Je n'ai pas poursuivi l'étude de ce corps, trop difficile à préparer à cause de sa grande solubilité.

Phosphite acide de plomb $H^2P^2O^6PbH^2$.

J'ai obtenu ce sel en dissolvant à chaud du phosphite neutre de plomb dans une solution très concentrée d'acide phosphoreux.

Par refroidissement il se forme de beaux cristaux transparents incolores que l'on dessèche sur une plaque de porcelaine poreuse; on le lave à l'éther anhydre qui dissout l'excès d'acide phosphoreux contenu dans l'eau mère. Ce sel est desséché ensuite dans le vide ou mieux à 100°.

Analyse. — $0^{gr},7355$ de matière a donné $0^{gr},4450$ de PbO, soit 60,50 pour 100.

$0^{gr},3235$ a donné $0^{gr},195$ de pyrophosphate de magnésie, soit 16,83 pour 100 de Ph.

$0^{gr},1813$ a donné $0^{gr},182$ d'eau par combustion avec CuO, soit 10,04 pour 100.

		Calculé.	Trouvé.
Ph^2.....	62	16,80	16,83
PbO.....	223	60,43	60,50
3O	48	»	»
$2H^2O$.....	36	9,76	10,04
$P^2O^6PbH^4$..	369	100,00	

Traités par l'eau, ces cristaux deviennent immédiatement opaques; ils se décomposent, en effet, en phosphite neutre et acide phosphoreux qui retient en dissolution une partie du plomb $P^2O^6H^4Pb = PO^3HPb + PO^3H^3$.

Cette réaction permet de comprendre pourquoi l'on obtient toujours le même précipité de phosphite neutre de plomb par double décomposition entre un sel de plomb et un phosphite neutre, un phosphite acide ou même l'acide phosphoreux.

Cette décomposition par l'eau du phosphite acide de

plomb est analogue à celle que l'on rencontre avec le sulfate de mercure, le nitrate de bismuth, etc. (1).

Vers 15° une dissolution contenant plus de 330gr environ d'acide phosphoreux par litre ne décompose pas le phosphite acide de plomb ; au contraire, une dissolution moins riche en acide phosphoreux décompose le phosphite acide de plomb (2) avec d'autant plus de rapidité que la dissolution est plus étendue. A une température plus élevée, il faut par litre une quantité plus grande d'acide pour que la dissolution soit sans action sur le phosphite acide de plomb.

Phosphite neutre de plomb HPO^3Pb.

Le phosphite neutre de plomb est assez peu soluble dans l'eau pour qu'on puisse déterminer sa chaleur de formation par double décomposition entre le phosphite neutre de soude et l'azotate de plomb (3).

On a trouvé ainsi

$$PO^3Na^2H \text{ diss.} + (AzO^3)^2Pb \text{ diss.}$$
$$= PO^3PbH + (NaAzO^3)^2 \text{ diss.} : + 0^{cal},65.$$

(Moyenne de + 0,71 ; + 0,62 ; + 0cal,60.)

La chaleur de dissolution des différents sels qui entrent dans cette formule étant connue, on peut calculer la réaction précédente à partir des sels solides.

Cette réaction permet aussi de déterminer la chaleur

---

(1) A. Ditte, *Études relatives à la dissociation des sels métalliques sous l'influence de l'eau* (*Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 915-956; 1874).

(2) Une partie du plomb reste en dissolution. Dans 10cc d'une dissolution contenant 3gr d'acide phosphoreux il y a 0gr,103 de phosphite neutre de plomb dissous; cette quantité de phosphite neutre est à peu près proportionnelle à la quantité d'acide phosphoreux.

(3) Dans les conditions de l'expérience, le nitrophosphite de plomb ne pouvait pas se former.

de formation du phosphite neutre de plomb à partir de la base et de l'acide solides. Sachant que

$$PO^3H^3 \text{ diss.} + 2\,NaOH \text{ diss.} = PO^3HNa^2 \text{ diss.} : +2\,H^2O \text{ liq.} + 28^{cal},45,$$
$$(AzO^3H)^2 \text{ diss.} + PbO \text{ sol.} = (AzO^3)^2Pb \text{ diss.} : + H^2O \text{ liq.} + 15^{cal},4,$$
$$(AzO^3H) \text{ diss.} + NaOH \text{ diss.} = AzO^3Na \text{ diss.} : + H^2O \text{ liq.} + 13^{cal},7,$$

et que la chaleur de dissolution de l'acide phosphoreux est de — 0,13, on trouve que

$$PO^3H^3 \text{ sol.} + PbO \text{ sol.} = PO^3PbH \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} : + 18^{cal},4.$$

Si, au lieu de faire réagir sur l'azotate de plomb le phosphite neutre de soude, on emploie le phosphite acide, on n'obtient pas le phosphite acide de plomb, qui est un sel décomposable par l'eau, mais ses produits de décomposition, c'est-à-dire de l'acide libre et du phosphite neutre de plomb. Ce dernier étant soluble dans les acides, la précipitation du plomb est incomplète.

Nitrophosphite de plomb $HPO^3Pb + (AzO^3)^2Pb$.

Si l'on opère à froid, en présence d'un excès d'azotate de plomb en solution suffisamment concentrée, ce sel se combine au phosphite neutre pour donner un précipité cristallin que l'on peut appeler le nitrophosphite de plomb [1].

On peut obtenir également cette combinaison en agitant une dissolution saturée de nitrate plombique avec du phosphite neutre de plomb. Au bout de quelque temps, le liquide se prend en masse; la présence d'une petite quantité d'acide (acide azotique, acide phosphoreux) accélère la formation du nitrophosphite de plomb.

Pour obtenir cette combinaison en beaux cristaux, on redissout à chaud le sel double brut ainsi obtenu, ou, ce qui revient au même, un mélange formé de poids égaux de

---

[1] Par analogie avec le nitrophosphate de plomb.

phosphite neutre et d'azotate de plomb, dans de l'acide azotique étendu (10 parties d'acide pour 100 d'eau); par refroidissement le nitrophosphite de plomb cristallise.

Ces cristaux sont inaltérables à l'air; chauffés à 100°-110°, ils ne changent pas de poids; ils correspondent à la formule

$$PO^3HPb + (AzO^3)^2Pb.$$

Analyse. — $0^{gr},958$ de matière a donné : 1° $0^{gr},1815$ de pyrophosphate de magnésie : soit 5,29 pour 100 de phosphore; 2° $0^{gr},9335$ de sulfate de plomb : soit 71,71 pour 100 d'oxyde de plomb.

		Calculé.	Trouvé.
2PbO	446	72,17	71,71
Ph	31	5,01	5,29
2Az	28	»	»
H	1	»	»
7O	112	»	»
$PbO^3PbH + (AzO^3)^2Pb$	618	100,00	

$0^{gr},6685$ a perdu par calcination, après oxydation par l'acide azotique, $0^{gr},111$, soit 16,60 pour 100.

$0^{gr},6014$ a perdu dans les mêmes conditions $0^{gr}0984$, soit 16,33 pour 100.

Le résidu étant un mélange de phosphate tribasique de plomb et de litharge, la perte calculée correspond à 16,34 pour 100.

Par l'action de la chaleur, le nitrophosphite de plomb se décompose avec explosion en donnant d'abondantes vapeurs rutilantes et laissant un résidu blanc; cette réaction permet de distinguer immédiatement ce sel du phosphite de plomb qui, dans les mêmes conditions, donne de l'hydrogène phosphoré et laisse un résidu noir.

Les cristaux transparents de nitrophosphite de plomb deviennent opaques au contact de l'eau par suite d'un dédoublement en phosphite de plomb insoluble et azotate de plomb qui se dissout; cette réaction est surtout complète et rapide à l'ébullition. J'ai obtenu ainsi dans une

expérience 52,8 pour 100 d'azotate de plomb dissous; calculé : 53,6.

Si l'on remplace l'eau par une dissolution de nitrate de plomb *suffisamment concentrée,* la décomposition n'a pas lieu; une petite quantité de nitrophosphite se dissout (une dissolution contenant $33^{gr},3$ de nitrate de plomb par litre dissout environ 1^{gr} du sel double par litre vers 15°).

Vers 15°, une dissolution contenant plus de 31^{gr} à 32^{gr} de nitrate de plomb par litre est sans action sur le nitrophosphite de plomb. Si la dissolution contient moins de 31^{gr} à 32^{gr} de nitrate de plomb par litre, le sel double est décomposé.

La quantité par litre de nitrate de plomb qui empêche la décomposition du nitrophosphite augmente avec la température et une dissolution de nitrate de plomb, qui n'agissait pas à froid sur le nitrophosphite, peut produire, à chaud, le dédoublement de ce dernier corps.

Le phénomène est donc tout à fait comparable à celui qui a été étudié par M. A. Ditte [1] sur le sulfate double de potasse et de chaux. Au lieu d'un seul acide combiné à deux bases, on est en présence, dans le cas du nitrophosphite, d'une même base, l'oxyde de plomb, combinée à deux acides.

On peut, d'après cela, expliquer certaines particularités que présente la préparation du nitrophosphite de plomb. Par double décomposition entre le phosphite neutre de soude et le nitrate de plomb on n'obtient pas de nitrophosphite de plomb si la dissolution de nitrate de plomb renferme moins de 31^{gr}-32^{gr} de sel par litre, car le sel double précédent ne peut exister dans ces conditions; on obtient dans ce cas le phosphite neutre de plomb. Pour obtenir le nitrophosphite, il faut employer des dissolutions beaucoup plus concentrées.

---

[1] A. Ditte, *Comptes rendus,* t. LXXIX, p. 1254; 1874.

Même remarque pour l'action du nitrate de plomb en dissolution sur du phosphite neutre de plomb.

Le nitrophosphite de plomb prend encore naissance soit par refroidissement d'une dissolution de phosphite de plomb dans l'acide azotique étendu, soit en agitant du phosphite de plomb solide avec le même acide.

D'une manière générale, ce corps pourra se former toutes les fois que le phosphite neutre de plomb se trouvera en présence d'acide nitrique libre.

J'ai essayé, sans y réussir, de préparer les phosphites acides de cuivre et de zinc par évaporation dans le vide d'une dissolution d'acide phosphoreux additionnée de carbonate de cuivre ou de carbonate de zinc jusqu'à l'apparition d'un précipité persistant. Je n'ai obtenu que des masses gommeuses ou de petits cristaux qui, après lavage à l'éther, présentaient la composition des phosphites neutres, quoiqu'ils eussent pris naissance dans un liquide acide.

J'ai essayé de préparer le sel de zinc comme le phosphite acide de plomb; par refroidissement il se forme de beaux cristaux qui ne sont autre chose que le phosphite neutre de zinc et la liqueur devient très acide.

Si l'on essaye d'appliquer le même procédé au phosphite de cuivre, par suite d'une réaction bien connue le cuivre se dépose sous forme de filaments amorphes; mais, si la réduction se fait lentement, en liqueur très acide, le cuivre qui se forme est cristallisé en octaèdres réguliers,

Quoique ayant donné un résultat négatif au point de vue de la préparation des phosphites acides de cuivre et de zinc, ces expériences montrent, par la formation d'un phosphite neutre dans un milieu acide, que le phosphite acide de ces métaux est décomposable par l'eau comme le phos-

phite acide de plomb. C'est là une des difficultés de la préparation de ces corps.

C'est pour cette raison, et surtout à cause de la facilité avec laquelle l'acide phosphoreux réduit l'argent, que je n'ai pas essayé de préparer le phosphite acide d'argent. La formation de phosphite neutre d'argent en liqueur acide prouve que le phosphite d'argent est décomposable par l'eau. Lorsqu'on ajoute, en effet, à une dissolution de phosphite acide de soude une dissolution de nitrate d'argent, le liquide devient fortement acide à l'orangé et l'acidité de la liqueur correspond grossièrement à la formule

$$PO^3NaH^2 + 2AzO^3Ag = PO^3Ag^2H + AzO^3Na + AzO^3H,$$

qui montre que le précipité formé est du phosphite neutre d'argent et non du phosphite acide.

D'ailleurs Sänger (1) a montré que le précipité qui se forme en traitant l'acide phosphoreux par le nitrate d'argent contient bien deux atomes d'argent pour un atome de phosphore.

En résumé, les phosphites acides des métaux alcalins sont solubles dans l'eau; les autres phosphites acides sont en général décomposables par l'eau en phosphite neutre et acide libre. Mais, comme les phosphites neutres sont solubles dans l'acide phosphoreux, cette décomposition n'est que limitée; elle est très faible avec le sel de baryte, presque complète avec le sel de plomb.

On voit donc qu'à ce point de vue les phosphites acides se comportent comme les phosphates acides.

---

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXXXII, p. 36.

DEUXIÈME PARTIE.

PYROPHOSPHITES ET ACIDE PYROPHOSPHOREUX.

Dans la deuxième Partie de ce travail, nous allons montrer que les phosphites acides perdent de l'eau sous l'action de la chaleur et que les corps qui résultent de cette déshydratation sont les sels d'un acide phosphoreux particulier, l'acide pyrophosphoreux

$$H^2P^2O^5H^2.$$

A ce nouvel acide se rattachent quelques composés organiques déjà connus, tels que l'acide acétylpyrophosphoreux

$$H(C^2H^3O)P^2O^5H^2 \text{ (1)},$$

et le diéthylpyrophosphite de baryte

$$(C^2H^5)^2P^2O^5Ba \text{ (2)}.$$

Je commencerai l'exposé de ces recherches par le pyrophosphite de soude, le plus important et le plus facile à préparer de ces sels.

PYROPHOSPHITE DE SOUDE $H^2P^2O^5Na^2$.

On prépare le pyrophosphite de soude en chauffant, à 150°-160°, dans une étuve ordinaire, le phosphite acide de soude. Pour éviter la fusion de la matière et faciliter par cela même la déshydratation, il y a avantage à employer le sel anhydre obtenu par déshydratation, dans le vide sec et à la température ordinaire, du phosphite

(1) MENSCHUTKINE, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 295.
(2) G. DILLING, *Zeits. für Chem.*, nouv. sér., t. III, p. 266.

acide hydraté. Cette préparation se fait très facilement, même si l'on opère sur de grandes quantités de matière.

$1^{gr},660$ de phosphite acide anhydre a perdu en dix heures, à 150-160°, $0^{gr},1415$, soit 8,50 pour 100.

$1^{gr},490$ du même sel a perdu, dans le vide sec, à 110° (100-120), $0^{gr},129$, soit 8,66 pour 100.

La déshydratation a donc lieu suivant la formule

$$2PO^3H^2Na = P^2O^5H^2Na^2 + H^2O,$$

équation qui suppose une perte égale à 8,65 pour 100.

D'ailleurs :

$1^{gr},357$ de pyrophosphite de soude préparé à 170° a donné, par combustion avec de l'oxyde de cuivre, $0^{gr},134$ d'eau, soit 9,87 pour 100.

$2^{gr},261$, préparé et traité dans les mêmes conditions, a donné $0^{gr},220$ d'eau, soit 9,77 pour 100.

La formule $P^2O^5H^2Na^2$ suppose une quantité d'eau égale à 9,58 pour 100.

Comme le pyrophosphite de soude a été obtenu au moyen d'un produit de composition parfaitement définie, le phosphite acide de soude PO^3H^2Na, il était inutile de faire le dosage de la soude, ce corps n'ayant pu s'échapper pendant la dessiccation. Il en est de même du phosphore dont le départ aurait été accusé d'une manière sensible par l'odeur de l'hydrogène phosphoré; d'ailleurs :

$0^{gr},906$ de pyrophosphite de soude a donné $1^{gr},056$ de pyrophosphate de magnésie, soit 32,56 pour 100 de phosphore; calculé 32,63.

Quoique les expériences précédentes ne laissent aucun doute sur la formule $P^2O^5H^2Na^2$ du pyrophosphite de soude, j'ai cru bon de la vérifier, en déterminant la quantité d'oxygène que le pyrophosphite de soude doit absorber pour se transformer en acide phosphorique.

$0^{gr},345$ de pyrophosphite de soude traité par le bichlorure de mercure donne un précipité de $1^{gr},687$ de sous-chlorure, ce qui correspond à $0^{gr},0572$ d'oxygène fixé, soit 16,61 pour 100.

$0^{gr},805$ de sel oxydé par le permanganate de potasse fixe $0^{gr},1344$ d'oxygène, soit 16,70 pour 100.

La formule $P^2O^5, Na^2H^2 + H^2O + 2O = 2PO^4, NaH^2$ suppose 16,84 pour 100 d'oxygène fixé.

Comme confirmation de ces analyses, qui montrent que le pouvoir réducteur du pyrophosphite est le même que celui du phosphite acide qui a servi à le préparer, nous démontrerons plus tard que le pyrophosphite de soude peut absorber de l'eau et se transformer en phosphite acide.

Une autre vérification peut se faire de la manière suivante : Si l'on oxyde le sel par l'acide azotique et qu'on le calcine, en ayant soin d'éviter les pertes par projection, on obtient un produit dont le poids est *toujours supérieur* à celui de la matière employée. Or toute autre matière, pouvant vraisemblablement se former dans les mêmes conditions que le pyrophosphite de soude, accuserait, par oxydation et calcination, une diminution de poids (phosphite acide, hypophosphate acide, pyro et orthophosphates acides), ou resterait inaltéré (métaphosphate); seul, le pyrophosphite doit subir une augmentation de poids.

D'ailleurs, cette augmentation correspond bien à la formule $P^2O^5H^2Na^2$.

$1^{gr},515$ de pyrophosphite de soude a donné $1^{gr},628$ de métaphosphate, soit une augmentation de $0^{gr},113$, ce qui correspond à 7,46 pour 100.

L'équation $P^2O^5Na^2H^2 + 2O = 2PO^3Na + H^2O$ exige une augmentation de 7,37 pour 100.

Enfin l'expérience suivante, quoique n'ayant pas donné des résultats d'une très grande précision, ne laisse cepen-

dant aucun doute sur la formule du pyrophosphite de soude. Un poids connu de ce sel est placé à l'extrémité fermée d'un tube de verre de Bohême contenant une longue colonne de cuivre préalablement chauffé dans l'hydrogène et refroidi dans l'acide carbonique. Ce tube étant mis en communication avec une trompe Schlœsing (1), on fait le vide et on chauffe au rouge, d'abord le cuivre, puis la matière. Sous l'action de la chaleur, le corps se décompose en donnant de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène libre, plus un résidu fixe ne contenant pas d'hydrogène; le cuivre retient tout le phosphore du phosphure et l'hydrogène se rend dans le voluménomètre.

$2^{gr},049$ de matière ont donné 210^{cc} d'hydrogène mesuré à 0° et à 76, ou en poids $0^{gr},0180$, ce qui correspond à 0,92 pour 100.

La formule $P^2O^5Na^2H^2$ suppose un poids égal à 1,05 pour 100.

De toutes ces expériences, nous concluons que la formule du pyrophosphite de soude est bien $P^2O^5Na^2H^2$.

Action de la chaleur sur le pyrophosphite de soude. — Lorsqu'on fait agir progressivement la chaleur sur le phosphite acide de soude maintenu dans le vide sec, on observe vers 110° la mise en liberté d'une molécule d'eau. Le pyrophosphite qui en résulte reste ensuite inaltéré jusque vers 200°, température à laquelle il commence à se détruire. Cette décomposition devient complète au rouge sombre; la matière se boursoufle, fond et fournit un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré, avec un résidu formé de divers phosphates de soude. Les expériences suivantes montrent avec quelle netteté s'accomplissent ces réactions successives.

$1^{gr},490$ de phosphate acide, chauffé dans le vide sec, a donné :

---

(1) *Encyclopédie chimique. Chimie agricole,* p. 283. Trompe avec voluménomètre.

8 heures à 100°-120°, perte.	$0^{gr},107$ d'eau,	
18 heures à 100°-120°, perte.	$0^{gr},022$ »	
Perte totale pour les 26 heures...	$0^{gr},129$	soit 8,66 pour 100.

Perte calculée pour la transformation du phosphite acide en pyrophosphite, 8,65 pour 100.

8 heures à 130°-135°.....	Perte nulle
4 heures à 200°-210°.....	Perte nulle; légère odeur de PH^3

$2^{gr},700$ de pyrophosphite chauffé au rouge dans un tube de verre communiquant avec une trompe Schlœsing, ont fourni $248^{cc},4$ (à 0° et à 760°) d'un mélange gazeux spontanément inflammable. Ce mélange, analysé au moyen du sulfate de cuivre, contenait, pour 1 volume d'hydrogène phosphoré, $1^{vol},03$ d'hydrogène.

Or l'équation

$$5\,P^2O^5Na^2H^2 = 2\,PH^3 + 2\,H^2 + P^2O^7Na^4 + 6\,PO^3Na$$

suppose la production d'un mélange gazeux de $252^{cc},6$ formé de volumes égaux d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène. Le léger excès d'hydrogène constaté s'explique par la formation de traces d'hydrogène phosphoré liquide.

Ces expériences montrent donc que des deux atomes d'hydrogène contenus dans le phosphite acide, un seul peut s'échapper à l'état d'eau : l'autre n'est éliminé que lors de la destruction complète du pyrophosphite.

Action du méthylorange et de la pthaléine du phénol sur le pyrophosphite de soude. — Cette déshydratation du phosphite acide de soude modifie profondément ses propriétés. Nous montrerons, en effet, dans la suite de ce travail, que les propriétés calorimétriques et cryoscopiques du pyrophosphite de soude, que les réactions vis-à-vis du nitrate d'argent ou du nitrate de plomb, etc., différencient ce sel d'une façon absolue du phosphite acide qui lui a donné naissance. Les indications fournies par les réactifs colorés conduisent à une conclusion identique. En effet, tandis que le phosphite acide de soude est neutre

au méthylorange et acide à la phtaléine du phénol, le pyrophosphite, au contraire, est neutre à la phtaléine comme au méthylorange ([1]).

Constitution du pyrophosphite de soude. — Au point de vue de ces matières colorantes, le pyrophosphite de soude se comporte donc comme les sels alcalins des acides métaphosphorique et hypophosphoreux. Les sels saturés de ces acides renferment un atome de sodium par atome de phosphore. On est donc conduit à admettre, par analogie, que le pyrophosphite de soude $P^2O^5H^2Na^2$, qui renferme également un atome de sodium par atome de phosphore, est le sel saturé de l'acide pyrophosphoreux. L'étude calorimétrique de ce dernier acide, dont les résultats seront indiqués plus loin, démontre qu'il en est bien ainsi. Il en résulte que l'hydrogène contenu dans le pyrophosphite de soude ne peut être remplacé par un métal.

Donc la déshydratation du phosphite acide de soude a porté sur l'hydrogène basique et non sur l'hydrogène de constitution, celui-ci se retrouvant inaltéré dans le pyrophosphite.

([1]) La neutralité du pyrophosphite de soude à la phtaléine permet de suivre, dans une préparation, les progrès de la transformation du phosphite en pyrophosphite. Supposons qu'un certain poids de phosphite acide de soude soit neutralisé vis-à-vis de la phtaléine par n^{cc} d'une liqueur titrée de soude; par suite de la transformation en pyrophosphite, le volume de soude qui permet d'atteindre la neutralité diminue. Si, à un certain moment de la transformation, ce volume est de n'^{cc}, la matière contient $\frac{n'}{n}$ 100 de phosphite acide pour 100, ou $\frac{n-n'}{n}$ 100 pour 100 de pyrophosphite.

Sans prendre de précautions particulières, on peut, avec le phosphite acide de soude bien pur, obtenir facilement 98 à 99 pour 100 de pyrophosphite; par déshydratation dans le vide sec, j'ai pu atteindre 99,5 pour 100, et encore les traces de phosphite acide contenues dans le liquide pouvaient être dues à l'hydratation du pyrophosphite pendant la dissolution.

Étude cryoscopique du pyrophosphite de soude.

L'étude cryoscopique du pyrophosphite de soude a été faite au moyen d'un appareil tout à fait semblable à celui qui a été indiqué par M. Raoult. Les dissolutions de pyrophosphite pouvant contenir de petites quantités de phosphite acide, il était nécessaire, pour en tenir compte, d'étudier d'abord le phosphite acide de soude.

I. *Phosphite acide de soude* PO^3H^2Na.

	I.	II.	III.
P pour 100 d'eau.....	$4^{gr},470$	$2^{gr},361$	$0^{gr},787$
Abaissement observé c.....	$1^{\circ},47$	$0^{\circ},79$	$0^{\circ},27$
Abaissement moléculaire $T = 104\,\frac{c}{P}$.	34,2	34,8	35,7

Si l'on construit une courbe en prenant pour ordonnée T et pour abscisse P, on voit que les trois points correspondants aux expériences précédentes sont sensiblement en ligne droite et que l'abaissement moléculaire à l'origine est voisin de 36.

II. *Pyrophosphite de soude.* — Avec le pyrophosphite de soude, on a opéré exactement de la même manière. Immédiatement après l'expérience, un volume connu de la dissolution a été saturé par de la soude jusqu'à atteindre la neutralité à la phtaléine, ce qui donne la quantité de phosphite acide contenu dans la dissolution.

	I.	II.	III.	IV.
P = poids de pyrophosphite dans 100 d'eau..	$8^{gr},11$	$4^{gr},8073$	$2^{gr},0275$	$1^{gr},202$
Poids de phosphite acide dans 100 d'eau.....	$0^{gr},46$	$0^{gr},1147$	$0^{gr},115$	$0^{gr},057$
Abaissement de température observé.....	$2^{\circ},125$	$1^{\circ},24$	$0^{\circ},55$	$0^{\circ},32$
Abaissement dû au phosphite acide.....	$0^{\circ},142$	$0^{\circ},04$	$0^{\circ},037$	$0^{\circ},01$

	(I).	(II).	(III).	(IV).
c = abaissement dû au pyrophosphite.....	1°,983	1°,20	0°,513	0°,31
Abaissement moléculaire $T = 190 \frac{c}{P}$.....	46,46	47,43	48,06	49,00

Les points représentatifs des expériences (I), (II), (III) sont sensiblement en ligne droite et donnent un abaissement moléculaire à l'origine voisin de 48,7.

Si l'on compare, au moyen des résultats précédents, une dissolution de phosphite acide avec une dissolution de pyrophosphite contenant sous le même volume la même quantité de phosphore, on trouve que, si la première produisait un abaissement de température égal à 36, la seconde ne donnerait qu'un abaissement égal à $\frac{48,7}{2}$, soit 24 environ, c'est-à-dire un nombre très différent du précédent.

Ces expériences cryoscopiques différencient donc nettement les dissolutions de pyrophosphite des dissolutions de phosphite acide. De plus, si l'on suit les règles établies par M. Raoult pour déterminer la basicité des acides, on trouve que l'abaissement moléculaire calculé pour 95^{gr} de pyrophosphite de soude (poids de matière qui renferme 23^{gr} de sodium) est voisin de 24. Ce nombre, qui est compris entre 20 et 35, et plus près de 20 que de 35, montre que l'acide pyrophosphoreux est bibasique, ce qui correspond bien à la formule $H^2P^2O^5Na^2$ que nous avions adoptée.

TRANSFORMATION DU PYROPHOSPHITE DE SOUDE EN PHOSPHITE.

Le pyrophosphite de soude est très soluble dans l'eau; mais cette dissolution ne peut se conserver indéfiniment. On constate en effet que l'acidité, mesurée au moyen de la phtaléine du phénol, augmente avec le temps par suite de l'hydratation du pyrophosphite qui se transforme en

phosphite acide. La transformation est d'autant plus rapide que la dissolution est plus concentrée et que la température est plus élevée; à l'ébullition, quelques heures suffisent pour transformer complètement le pyrophosphite en phosphite acide.

Pour bien comprendre certaines particularités que présente cette transformation, il est bon d'indiquer (*voir* plus loin) que l'acide pyrophosphoreux en dissolution s'hydrate avec une très grande rapidité et donne de l'acide phosphoreux. Les corps capables de mettre en liberté l'acide pyrophosphoreux accélèrent la transformation du pyrophosphite de soude; au contraire, les corps qui s'opposeront à la mise en liberté de cet acide retarderont la transformation. Ainsi la présence d'un acide (liqueur acide à l'orangé) accélère considérablement la transformation. Si donc on veut transformer complètement le pyrophosphite de soude contenu dans une dissolution, il suffit de rendre la liqueur acide au méthylorange par l'addition d'un peu d'acide sulfurique et de la porter à l'ébullition pendant quelques secondes.

Les bases (liqueur alcaline à la phtaléine) provoquent aussi la transformation en phosphite.

La soude se combine plus ou moins rapidement au pyrophosphite pour donner du phosphite disodique. Pour le montrer, on ajoute à une dissolution de pyrophosphite de soude, additionnée de phtaléine, quelques gouttes de soude jusqu'à ce que la liqueur devienne rouge violet. Si l'on porte le liquide à l'ébullition, la coloration disparaît; une nouvelle goutte de soude fait apparaître la coloration qui disparaît presque aussitôt, et ainsi de suite. Mais au moment où la soude a transformé tout le pyrophosphite en phosphite disodique

$$H^2P^2O^5Na^2 + 2NaOH = 2HPO^3Na^2 + H^2O,$$

la coloration devient persistante.

Si l'on veut avoir à un moment donné la composition d'une dissolution de pyrophosphite de soude en voie de transformation, il suffit de verser dans un volume donné de la dissolution un volume φ de soude capable de produire la neutralité à la phtaléine et de calculer ou de déterminer la valeur limite de $\varphi = l$, qui correspondrait à une transformation complète. Le liquide contient une quantité de phosphite acide de soude équivalente à φ et une quantité de pyrophosphite équivalente à $l - \varphi$.

On peut calculer l connaissant le poids de pyrophosphite contenu dans la dissolution primitive, ou bien déterminer cette quantité de la manière suivante. On ajoute au liquide un peu d'acide sulfurique (1^{cc} d'acide sulfurique à $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{4}$ de molécule par litre) et l'on porte le tout pendant quelques minutes à l'ébullition; après refroidissement, on ajoute, pour atteindre la neutralité du liquide, V^{cc} de soude. Si l'on retranche de ce nombre le volume v de soude qui correspond à l'acide sulfurique employé, on a le volume de soude qui correspond à une transformation complète du pyrophosphite : $l = V - v$.

Transformation d'une dissolution de pyrophosphite de soude en liqueur neutre au méthylorange.

I. *Influence du temps.* — Un certain nombre de flacons contenant une dissolution de pyrophosphite de soude ont été maintenus dans une glacière pendant un temps plus ou moins long. La composition du liquide a été déterminée par la méthode qui vient d'être indiquée et les expériences peuvent se résumer dans les deux Tableaux suivants :

Dans chaque expérience on a opéré sur 20^{cc} d'une dissolution contenant $95^{gr},283$ de pyrophosphite de soude par litre ($0^{mol},5015$ par litre).

Température..... 0°

x = durée de l'expérience en heures.

φ volume en centimètres cubes de soude à 1 molécule (NaOH) par litre, pour atteindre la neutralité à la phtaléine.

l = limite de φ qui correspond à une transformation complète = $20^{cc},05$.

I.

x.	φ trouvé.	$l - \varphi$.	$\log(l - \varphi)$.	$\frac{1}{x}\log\frac{l-\varphi_0}{l-\varphi} = k\log e$.	φ calculé.
	cc	cc			
0	0,4	19,65	1,29336	»	[0,4]
71,5	1,50	18,55	1,26834	0,000350	1,45
166	2,85	17,20	1,23553	0,000350	2,75
326	4,75	15,30	1,18469	0,000333	4,75
524	6,80	13,25	1,12222	0,000327	6,90
744	8,95	11,10	1,04532	0,000334	[8,95]
958	11,25	8,80	0,94448	0,000364	10,65
1060	11,95	8,10	0,90849	0,000363	11,35
1294	13,50	6,55	0,81624	0,000369	12,80

II.

Dans chaque expérience on a opéré sur 20^{cc} d'une dissolution contenant $298^{gr},56$ de pyrophosphite par litre ($1^{mol},571$).

Température..... 0°

φ volume en centimètres cubes de soude à $0^{mol},4415$ (NaOH) par litre employée pour atteindre la neutralité à la phtaléine;

l = limite de $\varphi = 142^{cc},1$;
x, durée de l'expérience en heures.

x.	φ trouvé.	$l - \varphi$.	$\log(l - \varphi)$.	$\frac{1}{x}\log\frac{l-\varphi_0}{l-\varphi} = k\log e$.	φ calculé.
	cc	cc			
0	8,2	133,9	2,12678	»	[8,2]
70,75	27,2	114,9	2,06032	0,000939	27,6
124,5	40,8	101,3	2,00561	0,000973	40,4
220	60,1	82,0	1,91381	0,000968	59,8
292	71,9	70,2	1,84634	0,000960	[71,9]
409	89,1	53,0	1,72428	0,000986	87,9
535	103,6	38,5	1,58546	0,001012	101,1

Si l'on admet que la vitesse de transformation est proportionnelle à la quantité de matière transformable [1], qu'elle est indépendante de l'état de dilution de la liqueur

[1] BERTHELOT, *Revue scientifique*, 1865.

et que les produits formés (ici le phosphite acide de soude) n'interviennent pas dans cette transformation, on peut écrire que dans le temps dx la quantité de phosphite acide formé, représenté par un volume de soude $d\varphi$, est proportionnelle à la quantité de matière qui reste à transformer, représentée par $l - \varphi$:

$$d\varphi = k(l - \varphi)\,dx;$$

d'où en intégrant

$$-\mathrm{L}(l - \varphi) = kx + c; \qquad \text{pour} \qquad x = 0, \qquad \varphi = \varphi_0,$$

φ_0 étant la valeur de φ au commencement de l'expérience,

$$-\mathrm{L}(l - \varphi_0) = c,$$

ou

$$\mathrm{L}\frac{l - \varphi_0}{l - \varphi} = kx,$$

ou bien

$$\log\frac{l - \varphi_0}{l - \varphi} = kx \log e.$$

Si donc la loi précédente est vraie, on doit constater que $\frac{1}{x}\log\frac{l - \varphi_0}{l - \varphi}$ est une constante.

Dans l'avant-dernière colonne des Tableaux précédents on a calculé pour chaque expérience la valeur de $k \log e$ correspondante; la dernière colonne donne les valeurs de φ en admettant que k soit une constante.

On voit donc que la loi précédente représente les faits peut-être rigoureusement, ou tout au moins d'une manière suffisamment approchée.

II. *Influence de la dilution.* — Les expériences relatives à l'influence de la concentration se trouvent résumées dans le Tableau suivant.

Dans chaque expérience, on a opéré sur 20^{cc} d'une dissolution de pyrophosphite de soude contenant $95^{gr},283$ de sel par litre ($0^{mol},5015$). Ces 20^{cc} ont été additionnés d'eau de manière à obtenir un volume total V.

Durée de l'expérience..... 526^h
Température..... 0°

l = limite de $\varphi = 20^{cc},05$ de soude à 1 molécule (NaOH) par litre.
φ_0 = valeur de φ au commencement de l'expérience $= 0^{cc},4$.

V.	φ.	$l - \varphi$.	$\log(l - \varphi)$.	$\log \frac{l - \varphi_0}{l - \varphi}$.
cc	cc	cc		
20	6,80	13,25	1,12222	0,171
40	4,85	15,20	1,18184	0,111
80	3,30	16,75	1,22272	0,071
160	2,60	17,45	1,24180	0,052
320	1,95	18,10	1,25768	0,036
640	1,45	18,60	1,26951	0,024

Ce Tableau montre : 1° que la transformation dépend, pour un même poids de matière à transformer, du volume de la dissolution ; 2° que la transformation est d'autant plus rapide que la dissolution est plus concentrée ; 3° que l'influence de la dilution diminue à mesure que la dissolution devient de moins en moins concentrée.

D'après cela il semble que, dans les deux premières séries d'expériences, on aurait dû constater dans la vitesse de transformation un ralentissement, manifesté par une diminution dans la valeur de k, la dissolution devenant avec le temps de moins en moins concentrée en pyrophosphite. L'expérience, au contraire, indique que la vitesse de transformation est telle que k est bien une constante. Il y a donc une action accélératrice qui est venue compenser le ralentissement, action accélératrice due au phosphate acide qui prend naissance dans cette transformation.

III. *Influence du phosphite acide.* — Dans un premier flacon on a versé 20^{cc} d'une dissolution de pyrophosphite contenant $298^{gr},56$ de pyrophosphite par litre et 40^{cc} d'eau. Dans un deuxième flacon on a placé 20^{cc} de la dissolution précédente, plus 20^{cc} d'une dissolution de phosphite acide et 20^{cc} d'eau. Dans un troisième flacon on a placé 20^{cc} de la dissolution de pyrophosphite et 40^{cc} de la dissolution de phosphite acide.

On voit donc que les trois flacons contiennent le même volume de liquide et la même quantité de pyrophosphite; seule la quantité de phosphite acide est variable d'un flacon à l'autre.

Cette dissolution de phosphite acide avait été faite avec des cristaux qui avaient pris naissance dans une liqueur légèrement alcaline au méthylorange, et qui, de plus, avaient été purifiés par deux nouvelles cristallisations. Ces précautions étaient nécessaires pour éviter la présence d'une petite quantité d'acide libre. 30^{cc} de cette dissolution sont neutralisés vis-à-vis de la phtaléine par $56^{cc},5$ de soude à $0^{mol},4415$ par litre.

Chaque flacon est resté 72^{h} à $0°$.

Pour atteindre la neutralité à la phtaléine, il a fallu ajouter $14^{cc},7$ pour le premier flacon; $57^{cc},1$ pour le deuxième; $97^{cc},6$ pour le troisième. Si l'on retranche de là $8^{cc},2$ de soude, qui représente l'acidité de 20^{cc} de la dissolution de pyrophosphite au commencement de l'opération, et la soude équivalente au phosphite acide ajouté dans les deux derniers flacons, on trouve, pour le premier, $6^{cc},5$; pour le deuxième, $11^{cc},2$; pour le troisième, $14^{cc},0$; ces volumes de soude représentent la quantité de pyrophosphite transformé.

Le phosphite acide de soude accélère donc la transformation; on comprend par suite que l'effet de la dilution puisse par là être compensé, soit rigoureusement, soit d'une manière suffisamment approchée. Cette action s'explique facilement si l'on remarque que le phosphite acide de soude se comporte comme un acide, et qu'il tend à mettre l'acide pyrophosphoreux en liberté.

Transformation d'une dissolution de pyrophosphite de soude en liqueur alcaline au méthylorange et neutre ou acide à la phtaléine.

Si l'on ajoute du phosphite neutre de soude à une dissolution de pyrophosphite, la vitesse de transformation est considérablement diminuée.

Il en est de même si l'on neutralise par la soude, vis-à-vis de la phtaléine, la dissolution de pyrophosphite, soit complètement, soit partiellement.

20^{cc} d'une dissolution de pyrophosphite à $\frac{1}{2}$ molécule par litre, neutralisée d'abord par de la soude, vire, au bout de quatre semaines, à 0° par $0^{cc},85$ de soude à 1 molécule par litre ; si l'on n'avait pas neutralisé la dissolution, une pareille transformation aurait eu lieu en moins de deux jours. Ces résultats étaient faciles à prévoir, la soude s'opposant à la mise en liberté de l'acide pyrophosphoreux.

La transformation est donc très lente dans ces conditions, et toutes les fois que l'on aura à déterminer à un moment donné la composition d'une dissolution contenant du pyrophosphite de soude en liqueur acide ou alcaline, composition qui varie alors rapidement, on rendra la composition du liquide invariable pendant un temps assez long en versant, selon le cas, une base ou un acide, de manière à obtenir un liquide acide à la phtaléine et alcalin à l'orangé.

Transformation du pyrophosphite de soude sous l'influence d'un acide (liqueur acide au méthylorange).

Sous l'influence des acides, la transformation est considérablement accélérée, car l'acide tend à mettre en liberté l'acide pyrophosphoreux, qui se transforme rapidement en acide phosphoreux.

Ces expériences se font exactement comme celles que nous avons déjà étudiées. Pourtant, dans ce nouveau cas, la transformation peut être assez rapide pour que le temps pendant lequel on détermine l'acidité de la liqueur vis-à-vis de la phtaléine ne soit plus négligeable. Il convient, pour éviter cet inconvénient, de verser d'un seul coup, dans le liquide à analyser, une quantité de soude capable de saturer l'acide libre que l'on a versé dans la dissolution de pyrophosphite. La vitesse de transformation devient excessivement faible, et l'on peut continuer sans se presser l'opération alcalimétrique.

I. *Influence du temps.* — Les trois tableaux qui suivent résument trois séries d'expériences faites à ce sujet.

I.

Dans chaque expérience, on a opéré sur 20^{cc} d'une dissolution contenant $94^{gr},75$ par litre ($\frac{1}{2}$ molécule environ), additionnés de 20^{cc} d'acide sulfurique à $\frac{1}{200}$ molécule par litre.

20^{cc} d'acide sulfurique $= 0^{cc},9$ de soude à $0^{mol},564$ (NaOH) par litre.

$\varphi + 0^{cc},9$ volume de soude ($0^{m},564$) employée pour atteindre la neutralité à la phtaléine.

Température $= 0°$.

$l =$ limite de $\varphi = 35^{cc},35$.

x durée de l'expérience en heures.

x.	φ trouvé.	$l-\varphi$.	$\log(l-\varphi)$.	$\frac{1}{x}\log\frac{l-\varphi_0}{l-\varphi} = k\log e$.
	cc	cc		
0.....	3,6	31,75	1,50174	»
28,5.....	6,55	28,8	1,45939	0,00149
55,5.....	8,95	26,4	1,42160	0,00144
96,5.....	12,05	23,3	1,36229	0,00145
196,5.....	17,5	17,85	1,25164	0,00127
262,5.....	20,2	15,15	1,18041	0,00122

II.

Dans chaque expérience, on a opéré sur 20^{cc} d'une dissolution contenant $96^{gr},47$ de pyrophosphite par litre ; ces 20^{cc} ont été additionnés de 10^{cc} d'acide sulfurique équivalant à $8^{cc},6$ de soude à $0^{mol},564$ par litre.

Température $= 17°$.

$\varphi + 8^{cc},6 =$ volume de soude ($0^{mol},564$) pour atteindre la neutralité à la phtaléine.

$l =$ limite de $\varphi = 36^{cc},0$.

x durée de l'expérience en minutes.

x.	φ.	$(l-\varphi)$.	$\log(l-\varphi)$.	$\frac{1}{x}\log\frac{l-\varphi_0}{l-\varphi} = k\log e$.
	cc	cc		
0.....	2,1	33,9	1,53020	»
10.....	11,25	24,75	1,39358	0,0137
20.....	16,2	19,8	1,29667	0,0127
40.....	21,3	14,7	1,16732	0,0091
114.....	30,1	$5^{cc},9$	0,77085	0,0066
162.....	32,2	3,8	0,57978	0,0059

III.

Dans ces expériences, on a opéré sur 20^{cc} d'une dissolution contenant $93^{gr},13$ de pyrophosphite par litre; ces 20^{cc} ont été additionnés de 10^{cc} d'acide sulfurique équivalant à $10^{cc},7$ de soude ($0^{mol},4415$) par litre.

Température 21°.

$\varphi + 10,7$ = volume de soude ($0^{mol},4415$) pour atteindre la neutralité à la phtaléine.

l = limite de $\varphi = 44^{cc},4$.

x durée de l'expérience en minutes.

x.	φ.	$l-\varphi$.	$\log l-\varphi$.	$\frac{1}{x}\log\frac{l-\varphi_0}{l-\varphi} = k\log e$.
	cc	cc		
0.....	2,1	42,3	1,62634	»
10.....	12,7	31,7	1,50106	0,0125
17.....	16,9	27,5	1,43933	0,0110
28.....	21,85	22,55	1,35315	0,0098
50.....	28,2	16,2	1,20952	0,0083
80.....	33,7	10,7	1,02938	0,0075
155.....	39,2	5,2	0,71600	0,0059

La dernière colonne des Tableaux précédents montre que k diminue d'une manière continue et que la formule $\log\frac{l-\varphi_0}{l-\varphi} = kx$ ne peut représenter que grossièrement les résultats, et cela d'autant plus que la quantité d'acide est plus grande.

Cette diminution de la valeur de k peut tenir à deux causes :

1° A l'influence de la dilution : elle n'est plus, en effet, compensée par l'action accélératrice du phosphite acide, qui est ici négligeable;

2° Au phosphite acide qui prend naissance et sur lequel l'acide sulfurique doit réagir pour mettre en liberté de l'acide phosphoreux. Au commencement de l'expérience, c'est l'acide sulfurique seul qui provoque la transformation, tandis que, à la fin, c'est un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphoreux, et nous verrons plus loin

que l'acide phosphoreux agit moins rapidement que l'acide sulfurique.

II. *Influence de la dilution.* — Dans ces expériences, on a opéré sur 20^{cc} d'une dissolution contenant $92^{gr},6$ de pyrophosphite de soude par litre; à ces 20^{cc} on a ajouté 10^{cc} d'acide sulfurique équivalant à $10^{cc},7$ de soude à $0^{mol},4415$ (NaOH) par litre, puis de l'eau, de manière à faire un volume total V.

Température..... 21°
Durée de l'expérience..... 1^{h}

$\varphi + 10,7$ = volume de soude ($0^{mol},4415$) pour atteindre la neutralité à la phtaléine.

$\varphi_0 = \varphi$ au commencement de l'expérience..... $2^{cc},15$
l = limite de φ..... $44^{cc},0$

V.	φ.	$l - \varphi$.	$\log(l - \varphi)$.	$\frac{1}{1}\log\frac{l-\varphi_0}{l-\varphi} = k \log e$.
	cc	cc		
30.....	33,55	10,45	1,01912	0,603
50.....	30,5	13,5	1,13033	0,491
60.....	29,05	14,95	1,17464	0,447
80.....	26,9	17,1	1,23300	0,389
120.....	26,8	17,2	1,23553	0,386

Ces expériences, comme celles faites en liqueur neutre, montrent que : 1° la transformation est d'autant plus rapide que les dissolutions sont plus concentrées; 2° que la dilution prend une influence de moins en moins grande à mesure que les liqueurs sont plus étendues. La loi $\log\frac{l-\varphi_0}{l-\varphi} = kx$ pourra s'appliquer avec une approximation suffisante aux dissolutions étendues.

III. *Influence de la quantité d'acide.* — Si l'on ajoute à une dissolution de pyrophosphite de soude des quantités variables d'acide, le volume total du mélange étant le même, et si l'on suit l'expérience pendant un temps assez court pour qu'il n'y ait que de faibles quantités de pyro-

phosphite transformé, on constate que la quantité de sel transformé est proportionnelle à la quantité d'acide.

D'ailleurs, les expériences qui suivent conduisent au même résultat.

Dans chaque expérience, on a opéré sur 20^{cc} d'une dissolution contenant 95^{gr} de pyrophosphite de soude par litre; à ces 20^{cc} on a ajouté un volume v d'acide sulfurique à $\frac{1}{20}$ de molécule par litre, puis de l'eau, de manière à obtenir un volume total toujours égal à 60^{cc}.

Température.....	$14^{\circ},2$
l = limite de φ.....	$36^{cc},1$
φ_0.....	$1^{cc},6$
Durée de chaque expérience.....	$7^{h}40^{m}$

v.	Soude totale ($0^{mol},564$).	φ.	$\log\frac{l-\varphi_0}{l-\varphi}$.	$\frac{1}{v}\log\frac{l-\varphi_0}{l-\varphi}$.
cc	cc	cc		
2,5...	6,7	6,25	0,063	0,0264
5.....	11,25	10,35	0,127	0,0261
10.....	19,3	17,5	0,268	0,0268
20.....	29,3	25,75	0,523	0,0254
40.....	40,2	33,1	1,055	0,0252

Dans ces expériences, on a fait usage de dissolutions assez étendues pour que la dilution ait peu d'influence; on voit donc que k est proportionnel à v et que, par suite, la vitesse de transformation est proportionnelle à la quantité d'acide qui produit cette transformation.

IV. *Influence de la nature de l'acide.* — On a choisi des acides qui donnent avec la phtaléine un virage suffisamment net.

Dans chaque expérience, on a opéré sur 20^{cc} d'une dissolution contenant $93^{gr},4$ de pyrophosphite par litre; à ces 20^{cc} on a ajouté 50^{cc} d'une dissolution acide (acide sulfurique, azotique, etc.); ces dissolutions, formées des différents acides du Tableau, étaient équivalentes entre elles.

Température	18°,5
Durée de l'expérience	1h
φ_0	1cc,7
l = limite de φ	34cc,9

50cc des différentes solutions acides équivalant à 8cc,9 de soude à 0mol,564 par litre.

	Soude totale.	φ.	$l - \varphi$.	$\log \frac{l-\varphi_0}{l-\varphi} = k \log e$.
	cc	cc	cc	
Acide chlorhydrique	33,0	24,1	10,8	0,490
» azotique	32,9	24,0	10,9	0,484
» sulfurique	30,75	21,85	13,05	0,406
» phosphoreux (1)	38,4	20,6	14,3	0,366
» acétique	11,4	2,6	32,3	0,012

Les acides qui ont servi à ces expériences doivent donc être placés, au point de vue de leur action sur le pyrophosphite de soude, dans l'ordre suivant :

1° Acide chlorhydrique, } se comportent sensiblement
2° Acide azotique, } de la même manière.
3° Acide sulfurique,
4° Acide phosphoreux,
5° Acide acétique, } ce dernier acide agissant le moins énergiquement.

Action des alcalis sur le pyrophosphite de soude (liqueur alcaline à la phtaléine).

Cette action est soumise à des lois absolument semblables à celles que nous avons rencontrées. Si nous nous plaçons dans des conditions de concentration telles que l'influence de la dilution soit négligeable ; si nous remarquons, de plus, que le phosphite neutre de soude doit être sans action sur la transformation du pyrophosphite de soude, nous

(1) A cause des propriétés particulières de l'acide phosphoreux vis-à-vis de la phtaléine, la soude totale a dû être diminuée de

$$2 \times 8,9 = 17,8.$$

pourrons admettre que la quantité de matière transformée dans un temps dx est proportionnelle à la quantité de matière transformable et à la quantité d'alcali libre.

Soit q le volume de soude libre, soit q' le volume de soude qui se combinerait au pyrophosphite restant pour donner du phosphite neutre et qui mesure par conséquent la quantité de pyrophosphite restant dans la liqueur, on a

$$(1) \qquad dq' = -kqq'\,dx$$

(le signe moins devant le second membre, car lorsque dx croît, q' décroît). Or, quel que soit le moment considéré, la différence $q' - q$ représente la quantité a de pyrophosphite de soude en excès

$$q' = q + a,$$

d'où

$$dq = dq';$$

l'équation (1) devient

$$dq = -kq(q+a)\,dx$$

ou

$$dq\left(\frac{1}{q} - \frac{1}{q+a}\right) = -ka\,dx$$

ou

$$\int dq\left(\frac{1}{q} - \frac{1}{q+a}\right) = -\int ka\,dx + C;$$

$$L\frac{q}{q+a} = -kax + C;$$

pour $x = 0$

$$q = h;$$

quantité de soude libre au commencement de l'expérience :

$$C = L\frac{h}{h+a},$$

d'où

$$L\frac{q(h+a)}{(q+a)h} = -kax,$$

ou bien

$$\frac{\log \frac{q(h+a)}{(q+a)h}}{x} = -ka \log e = C.$$

Il suffit de vérifier que C est bien une constante; c'est ce que montre le Tableau suivant. Dans ces expériences on a placé les dissolutions de pyrophosphite et de soude dans un courant d'eau froide. A un moment donné on ajoute à un volume connu de pyrophosphite un volume déterminé de soude; puis, au bout d'un espace de temps convenable, on a ajouté d'un seul coup un certain volume d'acide sulfurique, de manière à rendre le liquide alcalin au méthyl-orange et acide à la phtaléine. La composition du liquide étant ainsi rendue en quelque sorte invariable, on peut continuer le dosage alcalimétrique sans se presser. On remarquera que le commencement et la fin de l'opération se trouvent nettement définis par le moment où l'on a ajouté la soude et l'acide.

Dans chaque expérience on a opéré sur 50^{cc} d'une dissolution contenant $11^{gr},12$ de pyrophosphite par litre. A ces 50^{cc} on ajoute 10^{cc} de soude à $0^{mol},564$ par litre.

50^{cc} de la dissolution de pyrophosphite étaient neutralisés par $0^{cc},5$ de soude vis-à-vis de la phtaléine.

Température..... 18°

x = durée de l'expérience en minutes.

q = volume en centimètres cubes de soude libre.

$q' = q + 0^{cc},3$.

x.	q.	C.
	cc	
0.....	9,5	»
5.....	4,25	0,024
9,5.....	2,95	0,023
15.....	1,9	0,025
20.....	1,5	0,025
30.....	1,0	0,026
40.....	0,8	0,024
80.....	0,4	0,022

Dans une deuxième série d'expériences on s'est placé dans des conditions un peu plus simples en prenant des quantités équivalentes de soude et de pyrophosphite.

$$a = 0, \qquad q = q',$$
$$dq = -kq^2\,dx$$

ou, en intégrant,

$$\frac{1}{q} = kx + C;$$

pour $x = 0$

$$q = q_0;$$

quantité de soude libre au commencement de l'expérience :

$$\frac{1}{q_0} = e,$$
$$\frac{1}{q} - \frac{1}{q_0} = kx.$$

Il suffit de vérifier que $\dfrac{\frac{1}{q} - \frac{1}{q_0}}{x} = k$ est bien une constante; c'est ce que montre le Tableau suivant [1].

Dans chaque expérience on a opéré sur 100^{cc} d'une dissolution contenant 10,72 de pyrophosphate de soude par litre; ces 100^{cc} ont été additionnés de 20^{cc} de soude à $0^{mol},564$ (NaOH) par litre.

100^{cc} de la dissolution de pyrophosphite virent par $0^{cc},9$ de soude vis-à-vis de la phtaléine

Température..... $24^{\circ},5$

x = durée de l'expérience en minutes,

q = volume de soude libre.

---

[1] Dans la transformation du pyrophosphite de soude par une base, l'alcalinité de la liqueur va constamment en diminuant; dans la transformation par un acide, au contraire, l'acidité reste la même.

x.	q.	kx.	k.
	cc		
0.....	19,1	»	»
5.....	7,25	0,0856	0,0171
10.....	4,55	0,1674	0,0167
15.....	3,25	0,2553	0,0170
20,5.....	2,45	0,3559	0,0173
30.....	1,8	0,5032	0,0168
40.....	1,5	0,6143	0,0153

CRISTALLISATION DU PYROPHOSPHITE DE SOUDE.

Il est difficile d'obtenir le pyrophosphite de soude cristallisé, car, lorsque l'on dissout le pyrophosphite de soude dans l'eau, ce corps s'hydrate peu à peu et la liqueur soumise à l'évaporation donne du phosphite acide de soude.

On peut cependant faire cristalliser le pyrophosphite de soude en se plaçant dans les conditions suivantes.

On fait, à la température ordinaire et en opérant aussi rapidement que possible, une dissolution saturée de pyrophosphite de soude. Après avoir filtré pour débarrasser le liquide de l'excès de sel, on verse la dissolution sur un large verre de montre placé sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, puis on fait le vide. L'évaporation ne dure alors que quelques heures, et, dans ce cas, il ne se forme que des quantités négligeables de phosphite acide de soude. Il est bon de laisser séjourner le sel vingt-quatre heures dans le vide. Si l'on examine au microscope le corps ainsi obtenu, on peut constater qu'il est entièrement formé de petits prismes agissant fortement sur la lumière polarisée : c'est le pyrophosphite de soude $H^2P^2O^5Na^2$ cristallisé, car dans une préparation la phtaléine du phénol m'a permis de constater que cette matière contenait plus de 97 pour 100 de pyrophosphite; d'ailleurs, si on chauffe à 170°, les cristaux ne sont pas altérés, ce qui aurait eu lieu avec le phosphite acide. De plus, dans cette dessiccation, il y a une variation insignifiante de poids ; $1^{gr},9245$,

desséché par un séjour de trente heures dans le vide sec, a perdu $0^{gr},013$ après avoir été chauffé pendant 7^{h} à 175°; si la matière avait été du phosphite acide anhydre, on aurait dû observer une perte égale à $0^{gr},167$.

Le pyrophosphite de soude cristallisé offre à l'œil l'aspect d'une matière effleurie. Pendant l'évaporation, il se forme d'abord un hydrate du pyrophosphite de soude dont je n'ai pu déterminer exactement la formule [1], hydrate qui perd très facilement de l'eau pour donner le pyrophosphite anhydre.

RÉACTIFS DE L'ACIDE PYROPHOSPHOREUX.

Le pyrophosphite de soude étant soluble dans l'eau, on pouvait espérer obtenir un certain nombre de pyrophosphites insolubles par double décomposition. Malheureusement le pyrophosphite de soude ne précipite généralement pas par les dissolutions métalliques; dans le cas où il se forme un précipité, c'est un précipité de phosphite.

La façon dont le pyrophosphite de soude se comporte en présence des dissolutions salines fournit plusieurs moyens de distinguer l'acide pyrophosphoreux des autres acides du phosphore.

---

[1] Ces cristaux hydratés, que j'ai obtenus par évaporation lente, avaient sensiblement pour composition $H^2P^2O^5Na^2 + H^2O$. La matière ainsi obtenue était formée, en effet, de :

$H^2P^2O^5Na^2$	83,55
HPO^3NaH	8,53
H^2O	9,92
	100,00

La quantité d'eau de cristallisation contenue dans le pyrophosphite de soude hydraté est, par suite, comprise entre 11,87 et 8,50 pour 100, selon que l'on admet que le phosphite acide qui se trouve mélangé au pyrophosphite est anhydre ou hydraté. La formule $H^2P^2O^5Na^2 + H^2O$ exige une quantité d'eau égale à 9,5 pour 100, nombre qui est compris entre les deux précédents.

On pourra remarquer que le pyrophosphite de soude hydraté et le phosphite acide anhydre ont même composition centésimale.

Nitrate d'argent.

Le nitrate d'argent étant employé pour caractériser les composés oxygénés du phosphore, il était naturel d'étudier son action sur le pyrophosphite de soude par comparaison avec le phosphite acide.

Si l'on ajoute du nitrate d'argent à une dissolution de phosphite acide, on obtient, pourvu que la liqueur ne soit pas trop étendue, un précipité blanc de phosphite d'argent. Ce précipité noircit lentement à froid, rapidement à chaud, par suite d'une réduction spontanée qui fournit de l'argent métallique.

Au contraire, avec le pyrophosphite de soude, le nitrate d'argent (10^{gr} par litre) ne donne aucun précipité, quelle que soit la concentration de la dissolution de pyrophosphite.

La liqueur abandonnée à elle-même donne très lentement à froid, plus rapidement à chaud, un dépôt d'argent métallique. Les phosphites et les pyrophosphites sont donc capables de réduire le nitrate d'argent, comme les hypophosphites; mais ces derniers seront toujours faciles à caractériser par leur action sur le sulfate de cuivre. La formation du précipité blanc de phosphite d'argent permettra de distinguer les phosphites des pyrophosphites [1].

---

[1] On peut au moyen du nitrate d'argent montrer dans un cours la transformation du pyrophosphite de soude en phosphite acide. On fait pour cela à froid une dissolution très concentrée (presque saturée) de pyrophosphite de soude; une partie de cette dissolution est portée pendant quelques minutes à l'ébullition dans un tube à essai en évitant autant que possible que la dissolution ne se concentre. On laisse ensuite le tube revenir à la température ordinaire. Le nitrate d'argent (10^{gr} par litre) versé dans la partie de la dissolution restée froide ne donne aucun précipité; au contraire, versé dans la partie portée à l'ébullition, il donne un précipité blanc, ce qui prouve qu'il s'est formé à chaud du phosphite acide de soude. Si l'on emploie, dans cette expérience, au lieu d'une dissolution de nitrate d'argent à 10^{gr} par litre,

Cette réaction démontre nettement que le pyrophosphite de soude jouit de propriétés différentes du phosphite acide; mais, à cause de la solubilité relativement grande du phosphite d'argent, elle ne pourrait être employée en dissolutions étendues, ni dans le cas général d'un mélange de phosphite acide et de pyrophosphite. C'est le nitrate de plomb qui pourra alors servir à caractériser l'acide pyrophosphoreux.

Nitrate de plomb.

1° *A froid et en liqueurs étendues.* — Lorsqu'on ajoute à froid du nitrate de plomb à une dissolution *étendue* de pyrophosphite de soude, on n'obtient pas de précipité, du moins immédiatement. Dans les mêmes conditions, avec le phosphite de soude, on obtient un précipité même en dissolutions très étendues, le phosphite neutre de plomb étant très peu soluble. (Une dissolution de nitrate de plomb à 1 pour 100 donne un précipité avec des dissolutions contenant quelques centigrammes de phosphite par litre.)

C'est là un caractère très sensible qui différencie les phosphites des pyrophosphites.

2° *A froid et en liqueurs concentrées.* — Si, au lieu d'opérer sur des dissolutions étendues, on emploie des dissolutions concentrées, on obtient tout de suite un précipité qui n'est autre que le nitrophosphite de plomb et la liqueur devient très acide.

La formation de ce précipité s'explique très facilement, car les dissolutions concentrées de pyrophosphite contiennent toujours de petites quantités de phosphite acide,

---

une dissolution d'argent beaucoup plus concentrée (100gr par litre), il se forme un abondant dépôt de cristaux (phosphite neutre d'argent ou nitrophosphite) et la liqueur devient fortement acide. Il semble d'après cela, à la solubilité près, que l'action du nitrate d'argent soit semblable à celle du nitrate de plomb.

lequel donne, avec le nitrate de plomb, du nitrophosphite de plomb. En même temps la liqueur devient acide et cette acidité accélère la transformation du pyrophosphite et, par suite, la précipitation par le nitrate de plomb.

Dans les dissolutions étendues, le phénomène a lieu, au fond, de la même manière, mais moins rapidement. Au bout de plusieurs heures ou de plusieurs jours, selon la concentration de la dissolution, une partie du pyrophosphite s'étant transformée en phosphite acide, le nitrate de plomb donne du nitrophosphite de plomb bien cristallisé, qui continue à se former de plus en plus rapidement à mesure que l'acidité de la liqueur augmente.

3° *A chaud et en liqueurs étendues.* — Si, après avoir ajouté du nitrate à une dissolution étendue de pyrophosphite et avoir constaté qu'il ne se forme aucun précipité, on porte le liquide à l'ébullition, on obtient un précipité blanc; c'est généralement du *phosphite neutre de plomb* qui se transforme souvent par refroidissement dans le liquide acide en *nitrophosphite de plomb*. (*Voir* les conditions de formation de ce corps.)

On pouvait prévoir ce résultat, car le pyrophosphite se transforme rapidement à chaud en phosphite acide.

Les phosphites et les pyrophosphites peuvent donc se distinguer par leur action sur le nitrate de plomb, car les phosphites donnent immédiatement à froid un précipité blanc avec le nitrate de plomb.

Les pyrophosphites en dissolutions étendues ne donnent rien à froid, mais précipitent à chaud par le nitrate de plomb.

Mais comme, en général, on se trouve en présence d'un mélange de phosphite et de pyrophosphite, ou d'une dissolution de pyrophosphite suffisamment concentrée pour donner un précipité immédiat, il est bon d'employer ce réactif plombique de la manière suivante :

A la dissolution à essayer on ajoute du nitrate de plomb

en excès, il se forme en général un précipité; on agite fortement le mélange et l'on filtre. Au liquide filtré, on ajoute quelques gouttes de nitrate de plomb pour s'assurer que ce dernier sel est bien en excès. On porte le liquide à l'ébullition, et si la liqueur contient un pyrophosphite il se forme un précipité. Ce précipité commence à se former contre les parois du tube à essais, avant que l'ébullition ne se produise; il présente les caractères du nitrophosphite ou du phosphite de plomb.

Si la liqueur à essayer est acide, il faut avoir soin de la neutraliser par un peu de soude, en employant à cet effet soit le méthylorange, le tournesol, ou mieux la phtaléine.

Il est bon de contrôler les résultats précédents de la manière suivante : on acidule le liquide à essayer par de l'acide sulfurique (à moins qu'il ne soit déjà acide au méthylorange) et on le porte à l'ébullition pendant quelques secondes; dans ces conditions, tous les pyrophosphites se transforment en phosphites. Si on laisse refroidir le liquide et si on recommence l'essai précédent, après avoir neutralisé la liqueur, le nitrate de plomb ne doit pas déceler la moindre trace de pyrophosphite.

Les hypophosphites, les hypophosphates et les divers phosphates sont précipités immédiatement à froid par le nitrate de plomb, comme les phosphites. Ce réactif peut donc servir à distinguer un pyrophosphite mélangé à n'importe quels sels des acides du phosphore.

L'acide pyrophosphoreux se trouve donc défini par des caractères bien nets et d'une grande sensibilité.

PRÉPARATION DES PYROPHOSPHITES.

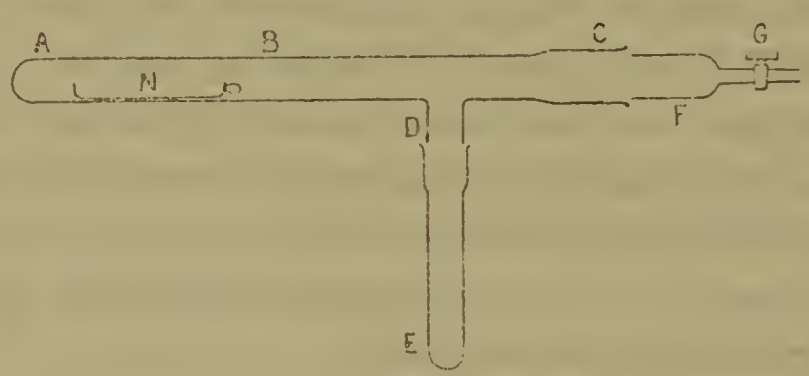
Les pyrophosphites se préparent, comme le sel de soude, par déshydratation du phosphite acide correspondant. Les phosphites acides se déshydratent plus difficilement que le phosphite acide de soude; on est obligé de les chauffer

à une température plus élevée où l'on risque soit de décomposer le sel (la décomposition brusque a souvent lieu un peu au-dessus de 200°), soit de l'oxyder. Pour éviter ces inconvénients, le sel a été toujours chauffé dans le vide sec; la déshydratation est alors plus rapide et elle peut s'effectuer à une température plus basse. C'est ainsi que pour le sel de soude la déshydratation peut se faire un peu au-dessus de 100°.

Parmi les dispositifs que j'ai employés, celui qui m'a paru le plus commode est le suivant :

Le phosphite à déshydrater est placé dans une nacelle N (*fig.* 1), à l'extrémité AB d'un tube horizontal AC. Ce tube est fermé en C par un bouchon à l'émeri F, muni d'un robinet G faisant com-

Fig. 1.



muniquer l'intérieur de l'appareil avec une trompe à mercure. En D et perpendiculairement à AC, on a fixé, par un rodage à l'émeri, un tube DE que l'on remplit de ponce sulfurique, ou mieux d'anhydride phosphorique, chargé d'absorber la vapeur d'eau. La partie AB du tube est chauffée au moyen d'une étuve; le restant de l'appareil demeure à la température ordinaire et est protégé du rayonnement de l'étuve par des écrans convenablement placés.

Au moyen de cet appareil, j'ai pu obtenir avec la plupart des phosphites acides, une matière contenant plus de 95 pour 100 de pyrophosphite; avec quelques-uns seulement (le sel de baryte par exemple), je n'ai jamais pu dépasser 80 à 90 pour 100, quoique la déshydratation ait été continuée pendant plus d'un mois.

Il semble qu'à côté de la décomposition brusque, qui m'a donné pour le sel de soude un mélange à volumes

égaux d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré, il y ait, dans le cas du sel de baryte et dans les cas semblables, formation lente d'un phosphure et par conséquent oxydation partielle de la matière par l'oxygène devenu ainsi disponible. Chaque fois, en effet, que l'on essaye de dissoudre soit dans l'eau, soit dans un acide, la matière obtenue dans ces conditions, on perçoit nettement l'odeur de l'hydrogène phosphoré, ce qui justifie l'hypothèse précédente d'un phosphure décomposable par l'eau ou par un acide.

Quoi qu'il en soit, la formation d'un pyrophosphite correspondant au phosphite acide ne peut être mise en doute; car, à mesure que l'eau s'échappe, on voit diminuer l'acidité relativement à la phtaléine du phénol. Tous les pyrophosphites se comportent, au point de vue des matières colorantes (méthylorange et phtaléine du phénol), absolument comme le pyrophosphite de soude.

D'autre part, l'action du nitrate de plomb sur la dissolution des sels ainsi obtenus montre nettement qu'ils renferment un pyrophosphite.

Enfin, pour ne plus y revenir à propos de chaque sel, j'indiquerai que les dissolutions de pyrophosphites ne se conservent pas indéfiniment; il y a hydratation et formation de phosphites acides, suivant des lois qui paraissent tout à fait semblables à celles que nous avons rencontrées à propos du pyrophosphite de soude.

Pyrophosphite de potasse. — La déshydratation du phosphite acide de potasse est beaucoup plus difficile que celle du sel de soude; j'ai été obligé d'opérer dans le vide sec.

$3^{gr},093$ de phosphite acide, chauffé pendant cinquante heures dans le vide sec à 150°, ont perdu $0^{gr},223$ d'eau, soit 7,21 pour 100.

La formule $2PO^3H^2K = H^2O + P^2O^5H^2K^2$ suppose une perte de 7,50 pour 100. Il s'est donc formé du pyrophosphite de potasse.

La matière blanche ainsi obtenue est très soluble dans l'eau, et l'acidité à la phtaléine du phénol montre qu'elle contient de 95 à 96 pour 100 de pyrophosphite pur, ce qui est d'accord avec la perte d'eau observée plus haut.

Il a été d'ailleurs facile de s'assurer que le pouvoir réducteur de la matière n'a pas été sensiblement modifié, car $0^{gr},7175$ de pyrophosphite de potasse provenant de la préparation précédente, oxydé par le permanganate de potasse, absorbe $0^{gr},0996$ d'oxygène, soit 13,9 pour 100. Calculé pour du pyrophosphite pur, 14,4 pour 100.

Dans une autre expérience, $1^{gr},320$ de phosphite acide a perdu $0^{gr},0923$ d'eau, soit 7 pour 100; la déshydratation n'était pas tout à fait terminée; $1^{gr},122$ de ce pyrophosphite a donné par combustion avec de l'oxyde de cuivre $0^{gr},098$ d'eau, soit 8,70. Le pyrophosphite de potasse aurait supposé un poids d'eau égal à 8,11. On retrouve bien là les traces de l'eau qui ne s'était pas échappée au moment de la déshydratation On constate en effet une perte égale à $0^{gr},0983$ et l'on a obtenu $0^{gr},098$ d'eau pour $1^{gr},122$ de pyrophosphite, ce qui fait, pour $1^{gr},320$, $0^{gr},1148$. L'eau totale est donc égale à $0^{gr},0923 + 0^{gr},1148 = 0^{gr},2071$, soit 15,69 pour 100; le phosphite acide qui a servi à ces dernières expériences avait donné, par combustion avec l'oxyde de cuivre, 15,66 pour 100 d'eau.

Pyrophosphite de lithine. — C'est un sel blanc, très soluble dans l'eau.

$1^{gr},2672$ de phosphite acide, chauffé pendant deux semaines à 160°–165°, a perdu $0^{gr},1265$ d'eau, soit 10 pour 100.

$0^{gr},6092$ de phosphite acide, chauffé pendant quarante-deux heures à 150°, a perdu $0^{gr},0613$ d'eau, soit 10,1 pour 100.

La formule $2\,PO^3H^2Li = P^2O^5H^2Li^2 + H^2O$ suppose une perte égale à 10,3 pour 100; il s'est donc formé du pyrophosphite de lithine.

Pyrophosphite de thallium. — Le phosphite acide de thallium fond quand on le chauffe, puis perd de l'eau et se transforme en pyrophosphite. Si l'on veut déterminer la quantité d'eau qui s'échappe par perte de poids de la matière, il est bon, pour éviter les projections, de maintenir le sel pendant quelque temps à 80°.

$1^{gr},822$ de phosphite acide de thallium a perdu :

	gr	h
	0,037	8 à 120°
	0,009	20 à 140°–150°
	0,002	10 à 150° (1)
	0,000	18 à 150°–160°
Perte totale	0,048 = 2,63 pour 100.	

(1) La matière noircit par suite d'une réduction spontanée du sel.

Il semble qu'en chauffant plus brusquement, en évitant pourtant les projections, la déshydratation se fait mieux, et la réduction du sel est très faible.

$1^{gr},1074$ de phosphite acide chauffé pendant quinze heures à 150°-160° a perdu $0^{gr},038$, soit 3,43 pour 100. La formation du pyrophosphite de thallium suppose une perte égale à 3,15 pour 100.

Le pyrophosphite de thallium constitue une masse vitreuse, quelquefois teintée de noir; il attire l'humidité et il est très soluble dans l'eau.

Pyrophosphite de chaux. — Le phosphite acide de chaux employé dans ces expériences avait pour formule

$$P^2O^6CaH^4 + H^2O.$$

1° $0^{gr},960$ de phosphite acide a perdu, en quarante heures, à différentes températures comprises entre 145° et 170°, $0^{gr},157$, soit 16,35 pour 100.

La formule $(P^2O^6CaH^4 + H^2O) = P^2O^5CaH^2 + 2H^2O$ exige une perte de 16,36 pour 100.

Mais toutes les préparations n'ont pas donné d'aussi bons résultats.

2° $2^{gr},311$ de phosphite acide a perdu, en quatre-vingts heures à 150°, $0^{gr},361$ d'eau, soit 15,62 pour 100. Il y avait environ 90 pour 100 de pyrophosphite formé. $0^{gr},4875$ de matière ainsi obtenue, dissoute dans l'acide chlorhydrique et traitée par le bichlorure de mercure, a donné $2^{gr},398$ de sous-chlorure ou $0^{gr},0815$ d'oxygène fixé, soit 16,72. Calculé pour du pyrophosphite pur, 17,39.

3° $1^{gr},425$ de phosphite acide a perdu, en quatre-vingts heures vers 150°, $0^{gr},220$ d'eau, soit 15,44 pour 100. Le départ de l'eau n'a donc pas eu lieu complètement et l'on retrouve cette eau dans le pyrophosphite ainsi préparé; $0^{gr},780$ de cette matière a donné par combustion à l'oxyde de cuivre $0^{gr},086$ d'eau, soit 11 pour 100. Si l'on avait obtenu le pyrophosphite de chaux pur, on n'aurait dû trouver que 9,8 pour 100 d'eau.

Dans les deux dernières préparations, la matière contenait environ 90 pour 100 de pyrophosphite pur; elle se présentait sous la forme d'une matière blanche partiellement insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique. Dans le traitement par l'eau ou par l'acide chlorhydrique, on perçoit nettement l'odeur d'hydrogène phosphoré.

Pyrophosphite de baryte. — C'est de tous les pyrophosphites

celui qui m'a donné le plus de peine à préparer; je n'ai jamais pu obtenir plus de 80 à 90 pour 100 de pyrophosphite.

$1^{gr},253$ de pyrophosphite de baryte brut, obtenu par la déshydratation du phosphite acide (cent cinquante heures à des températures comprises entre 120° et 160°), a donné, par combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},092$ d'eau, soit 7,35 pour 100. Du pyrophosphite de baryte pur aurait dû donner 6,40 pour 100 d'eau.

Je me suis servi du pyrophosphite de baryte impur pour préparer des dissolutions d'acide pyrophosphoreux; cet acide se trouvait nécessairement mélangé avec de l'acide phosphoreux.

Pyrophosphite de strontiane. — La transformation du phosphite acide de strontiane en pyrophosphite présente les mêmes difficultés que celles que l'on rencontre pour le sel de baryte; aussi n'ai-je pas poussé plus loin l'étude de ce corps.

Pyrophosphite de plomb. — On l'obtient facilement en déshydratant le phosphite acide à 150° dans une étuve ordinaire; la matière devient pâteuse et se solidifie en perdant de l'eau; pour que les dernières traces d'eau puissent s'échapper, il est bon de pulvériser la matière et de la dessécher encore à 150°.

$3^{gr},954$ de pyrophosphite de plomb ainsi obtenus ont donné $0^{gr},204$ d'eau par combustion avec l'oxyde de cuivre, soit 5,16. Calculé par la formule $P^2O^5PbH^2$, 5,13 pour 100.

La déshydratation peut se faire à une température beaucoup plus basse; elle commence déjà vers 100°-120°; on voit en effet les cristaux transparents de phosphite acide devenir opaques. Il est bon de terminer la dessiccation vers 130°-140°.

$1^{gr},819$ de matière a perdu $0^{gr},103$ d'eau, soit 5,66 pour 100. Or la théorie ne suppose une perte que de 4,88 pour 100. Cette perte trop forte tient à ce que les cristaux de phosphite acide employés retenaient un peu d'eau. $1^{gr},2802$ de ces cristaux a donné par combustion à l'oxyde de cuivre $0^{gr},1394$ d'eau, soit 10,88 pour 100 au lieu de 9,76.

Le pyrophosphite de plomb constitue une matière blanche, teintée de noir si la déshydratation a été poussée trop loin. Sous l'action de l'eau, le pyrophosphite de plomb s'hydrate et donne le phosphite acide de plomb ou plutôt ses produits de décomposition, savoir : de l'acide phosphoreux et du phosphite neutre de plomb insoluble.

On voit donc que tous les phosphites acides étudiés, sans exception, se sont transformés, complètement ou partiellement, en pyrophosphites; on peut donc admettre,

comme règle générale, que *les phosphites acides* HPO^3MH *peuvent perdre de l'eau sous l'action de la chaleur et donner un pyrophosphite* $H^2P^2O^5M^2$.

ACIDE PYROPHOSPHOREUX.

Les recherches précédemment exposées, sur la vitesse de transformation du pyrophosphite de soude en liqueur acide, montrent que, pour pouvoir obtenir une dissolution d'acide pyrophosphoreux, il faut opérer à une température aussi basse que possible et en liqueurs très étendues.

A cet effet, j'ai préparé du pyrophosphite de baryte par déshydratation du phosphite acide de baryte; comme les dernières traces d'eau s'échappent avec une extrême difficulté, ce pyrophosphite contenait encore un peu de phosphite; j'en ai pesé $1^{gr},180$ que j'ai versé dans une quantité juste équivalente d'acide sulfurique étendu, occupant 200^{cc} et refroidi à 0°. Après agitation j'ai laissé déposer le sulfate de baryte et le liquide décanté a été en outre filtré dans un entonnoir entouré de glace.

L'opération a duré trente-cinq minutes; la dissolution ne contenait pas trace d'acide sulfurique; c'était un mélange de 1 partie d'acide pyrophosphoreux pour 0,74 d'acide phosphoreux.

Le nitrate de plomb donnait nettement la réaction caractéristique de l'acide pyrophosphoreux; il en était de même du méthylorange et de la phtaléine du phénol, qui m'ont servi à déterminer la composition de la dissolution.

Cette dissolution ne se conserve pas; deux heures après, la composition du liquide, maintenu à 0°, était la suivante : 1 d'acide hypophosphoreux pour 2,4 d'acide phosphoreux, et le lendemain, seize heures après la préparation, il n'y avait plus d'acide pyrophosphoreux.

Si l'on porte à l'ébullition une dissolution d'acide pyrophosphoreux, sa transformation en acide phosphoreux est immédiate.

On voit que ce phénomène rappelle celui de l'hydratation des acides pyrophosphorique et métaphosphorique, avec cette différence que, dans le cas de l'acide pyrophosphoreux, la transformation est beaucoup plus rapide.

J'ai essayé de préparer l'acide pyrophosphoreux par déshydratation de l'acide phosphoreux chauffé dans le vide sec entre 100° et 150°. Dans ce but, j'ai employé le tube desséchant qui m'avait déjà servi pour la préparation des pyrophosphites (1); il est difficile dans ces expériences d'éviter les projections, aussi ne peut-on tirer aucune conclusion certaine de la perte de poids observée.

L'acide phosphoreux semble subir, dans ces conditions, une modification profonde; revenu à la température ordinaire il ne cristallise plus spontanément comme le fait l'acide pur; un cristal d'acide phosphoreux provoque pourtant très lentement la cristallisation d'une partie de la matière. La teneur en phosphore est plus forte que celle qui correspond à l'acide phosphoreux cristallisé, ce qui indique une transformation *partielle* en acide pyrophosphoreux.

1° De l'acide phosphoreux a été chauffé pendant cinq jours à 115°-120°; $2^{gr},018$ de matière ainsi obtenue ont été dissous dans 100^{cc} d'eau.

Un dosage alcalimétrique a donné : phosphore, 39,0 pour 100.

20^{cc} ont donné, après oxydation par l'eau régale, $0^{gr},562$ de pyrophosphate de magnésie, soit : phosphore, 38,9 pour 100.

20^{cc} traités par le bichlorure de mercure ont donné $2^{gr},275$ de sous-chlorure, soit : oxygène fixé, 19,2 pour 100.

2° Dans une deuxième opération faite dans les mêmes conditions que la précédente, on a obtenu : phosphore, 39,0 pour 100.

L'acide déshydraté possédait une très légère teinte jaune.

3° Dans une troisième opération, l'acide a été chauffé pendant huit jours à 115°. 1,6165 de matière a été dissous dans 125^{cc}.

50^{cc} de la dissolution, après oxydation par l'eau régale, ont donné

(1) La matière desséchante était de l'anhydride phosphorique et l'acide phosphoreux à déshydrater avait été purifié par plusieurs cristallisations.

$0^{gr},914$ de pyrophosphate de magnésie, soit : phosphore, 39,48 pour 100.

50^{cc} traités par le permanganate de potasse fixent $0^{gr},134$ d'oxygène, soit 20,8 pour 100.

Pour

	Ph.	Oxygène fixé.
PO^3H^3	37,85 pour 100	19,5 pour 100
$P^2O^5H^4$	42,48 »	21,9 »

La quantité d'oxygène fixé montre qu'il n'y a pas eu de décomposition, ou bien qu'elle a été très faible. La teneur en phosphore indique que la déshydratation, quoique partielle, est assez avancée; dans ces deux premières opérations on devait avoir obtenu 25 pour 100 d'acide pyrophosphoreux et plus encore dans la troisième.

Si la dessiccation dans le vide est poursuivie pendant un temps suffisamment long et à une température assez élevée, 140°-150°, on constate l'apparition, dans l'acide phosphoreux ainsi partiellement déshydraté, d'une matière jaune, d'autant plus abondante que l'expérience a duré plus longtemps. On est donc en présence d'un mode de décomposition, différent de celui qu'on observe ordinairement avec l'acide phosphoreux, qui se décompose au-dessus de 180°, en donnant de l'hydrogène phosphoré gazeux et un liquide parfaitement incolore.

L'expérience montre que cette matière jaune prend encore naissance lorsque l'acide phosphoreux est chauffé en présence de certains corps déshydratants. On peut admettre, d'après cela, qu'il se forme d'abord de l'acide pyrophosphoreux décomposable facilement en donnant la matière jaune dont nous venons de parler.

Si l'on dissout dans l'eau l'acide phosphoreux ainsi déshydraté, et si l'on essaye avec cette dissolution la réaction du nitrate de plomb, on ne trouve pas trace d'acide pyrophosphoreux : résultat facile à prévoir, si l'on remarque que l'acide pyrophosphoreux en liqueurs concentrées se convertit instantanément en acide phosphoreux ordinaire,

et que l'eau, au contact de la masse pâteuse de matière, donne tout d'abord une solution concentrée, quelle que soit la rapidité avec laquelle on essaye de faire cette dissolution.

Pour préparer l'acide pyrophosphoreux, je me suis adressé sans succès à l'oxyde phosphoreux P^2O^3. J'ai employé pour cela le produit brut que l'on désigne ordinairement sous le nom d'*anhydride phosphoreux :* le dégagement de chaleur qui se produit au moment de l'hydratation est tel qu'on ne peut espérer trouver dans la dissolution ainsi obtenue de l'acide pyrophosphoreux.

J'avais essayé aussi d'obtenir l'acide pyrophosphoreux en traitant l'acide phosphoreux ordinaire par l'anhydride phosphorique. Après fusion de la matière à 100°, la masse reprise par l'eau ne donnait pas, par le nitrate de plomb, le caractère de l'acide pyrophosphoreux, quoique cet acide ait dû se former sous l'action déshydratante de l'anhydride phosphorique ; ce qui s'explique comme dans le cas précédent.

Si, dans l'action de l'anhydride phosphorique sur l'acide phosphoreux, on maintient le mélange pendant très longtemps à 100°, on voit apparaître une matière jaune ayant le même aspect que celle que l'on peut obtenir en déshydratant l'acide phosphoreux seul. Cette action est d'autant plus rapide que la température est plus élevée ; mais, en même temps, on constate que la matière devient de plus en plus orangée et qu'il se dégage de l'hydrogène phosphoré.

L'expérience peut se faire facilement de la manière suivante. Dans un petit ballon, parcouru par un courant d'acide carbonique, on introduit 50^{gr} d'acide phosphoreux bien sec et un poids à peu près égal d'anhydride phosphorique ; on effectue le mélange des deux matières à 100°, puis on chauffe légèrement le ballon sur un bain de sable ; la matière jaune orangée apparaît et en même temps il se pro-

duit un dégagement d'hydrogène phosphoré. Après refroidissement, on lave la matière à l'eau jusqu'à ce qu'elle ne présente plus de réaction acide, on la dessèche dans le vide à la température ordinaire; chauffée à 100°, elle ne varie pas de poids.

On peut ainsi préparer quelques grammes de cette matière sans trop de difficulté.

$0^{gr},256$ de matière, qui a été dissoute avec précaution dans l'acide azotique étendu, puis oxydée par l'eau régale, a donné $0^{gr},901$ de pyrophosphate de magnésie, soit : phosphore, 98,3 pour 100.

$0^{gr},1646$ de matière a donné, dans les mêmes conditions, $0^{gr},578$ de pyrophosphate de magnésie, soit : phosphore, 98,1 pour 100.

D'après ces analyses, le produit semblait être de l'hydrogène phosphoré solide qui contient une quantité de phosphore égale à 98,4 pour 100. Toutefois, sur une pareille matière, le dosage d'hydrogène seul pouvait décider la question.

Pour faire ces dosages d'hydrogène, je me suis arrêté, après quelques tâtonnements, au dispositif suivant.

Un tube AB, en verre de Bohême aussi peu fusible que possible, est étiré à son extrémité A. On introduit en A un tampon d'amiante, puis un petit tube de verre contenant la matière à analyser. On place plus loin, entre deux tampons de cuivre, une longue colonne de cuivre. Le tube est mis en communication, par son extrémité B, avec une trompe Schlœsing. On fait passer dans le tube un courant d'hydrogène et, sans chauffer la matière, on porte au rouge sombre la colonne de cuivre pour réduire les moindres traces d'oxyde. Ceci fait, on ferme l'extrémité A du tube au moyen d'un chalumeau et on fait le vide, la colonne de cuivre étant toujours chauffée au rouge sombre.

On chauffe la matière avec précaution, en élevant lentement la température. La matière distille et le phosphore est arrêté par le cuivre. On fait de nouveau le vide et on

envoie l'hydrogène ainsi extrait dans le voluménomètre de la trompe. Pendant toute la durée de l'opération il faut avoir bien soin de ne pas trop chauffer, afin d'éviter l'aplatissement du tube. Si la matière laisse un résidu fixe, on le retrouve dans le petit tube. Dans toutes ces expériences, j'ai toujours eu quelques milligrammes ($\frac{1}{2}$ à 1 pour 100) de résidu insoluble, paraissant être de la silice ou de l'alumine.

Dans trois expériences, avec des matières provenant de préparations différentes, j'ai obtenu pour l'hydrogène 0,40 pour 100; 0,35 pour 100; 0,21 pour 100; l'hydrogène phosphoré solide aurait donné 1,6 pour 100.

On voit que la matière contient beaucoup moins d'hydrogène que ne le suppose la formule P^2H; la teneur en hydrogène est d'autant plus faible que la préparation a été faite à une température plus élevée.

On se trouve donc en présence d'un mélange de phosphore rouge et d'hydrogène phosphoré solide, la couleur de la matière tendant vers le rouge ou le jaune, selon qu'un des deux éléments prédomine.

Hydrogène phosphoré solide. — Toutefois l'écart entre la teneur en hydrogène de ces composés et celle qui correspond à la formule P^2H me laissait quelques doutes sur la composition de l'hydrogène phosphoré solide et j'ai été amené à vérifier cette formule par la méthode précédente.

L'hydrogène phosphoré solide qui m'a servi dans ces expériences a été préparé par la méthode classique (décomposition de l'hydrogène phosphoré liquide par l'acide chlorhydrique). Il se présentait sous la forme d'une matière amorphe couleur jaune-serin. $0^{gr},5405$ de matière desséchée à 100° a donné un volume d'hydrogène égal à $429^{cc},79$. à la pression de $176^{mm},7$ et à 18°,5, ou $8^{mgr},39$ d'hydrogène, soit 1,55 pour 100; la formule P^2H exige pour l'hydrogène 1,59 pour 100.

J'ai étudié encore l'action de la chaleur sur l'hydro-

gène phosphoré solide, pour voir s'il pourrait fournir des mélanges semblables à ceux que j'ai obtenus avec l'acide phosphoreux.

La décomposition de l'hydrogène phosphoré à température relativement basse est particulièrement simple. Pour l'étudier, on a placé, dans un tube de verre fermé à une de ses extrémités et communiquant par l'autre avec une trompe Schlœsing, de l'hydrogène phosphoré solide. Après avoir fait le vide, on chauffe graduellement le tube dans un bain d'huile; vers 135°, un gaz commence à se dégager, puis le dégagement, qui s'arrête au bout de quelque temps, recommence à une température plus élevée; on a été ainsi, de proche en proche, jusqu'à 200°-215°. A mesure que la décomposition se produit, la matière, qui ne fond pas et dont le volume reste sensiblement le même, prend une couleur de plus en plus orangée. Dans la partie froide du tube on n'aperçoit pas de sublimé sensible de phosphore blanc. Le gaz qui s'est dégagé dans cette expérience était de l'hydrogène phosphoré sans trace d'hydrogène, car il était entièrement absorbé par le sulfate de cuivre; le volume recueilli indiquait que 75 pour 100 de l'hydrogène phosphoré solide avaient été décomposés.

Un poids égal à $0^{gr},4965$ de Ph^2H avait donné $0^{gr},063$ de PH^3 et un résidu solide de $0^{gr},3045$; il y a eu une perte de $0^{gr},009$ (2 pour 100), due probablement à la volatilisation d'un peu de phosphore.

L'hydrogène phosphoré solide se décompose donc, dans les conditions précédentes, en hydrogène phosphoré gazeux et phosphore rouge, d'après l'équation

$$3\,Ph^2H = PhH^3 + 5\,Ph.$$

La matière obtenue dans cette opération a passé sensiblement par toutes les couleurs des produits semblables obtenus au moyen de l'acide phosphoreux.

Ces produits doivent donc être considérés comme des

mélanges de phosphore rouge et d'hydrogène phosphoré solide. Donc, sous l'action de la chaleur ou des déshydratants, l'acide phosphoreux se transforme d'abord partiellement en acide pyrophosphoreux qui donne de l'hydrogène phosphoré solide décomposable, plus ou moins complètement selon les conditions de l'expérience, en phosphore rouge et hydrogène phosphoré gazeux dont on constate le dégagement dans ces expériences.

Acide pyrophosphoreux dans les produits de décomposition de l'acide hypophosphorique.

M. Joly (1) a montré que vers 100° l'acide hypophosphorique $P^2O^6H^4$ se dédouble complètement en donnant un liquide sirupeux, sur la nature duquel il a fait les deux hypothèses suivantes :

1° Il se forme un mélange d'acide phosphoreux et d'acide métaphosphorique

$$P^2O^6H^4 = PO^3H^3 + PO^3H.$$

2° Il se forme de l'acide pyrophosphorique et de l'acide pyrophosphoreux alors inconnu

$$2P^2O^6H^4 = P^2O^7H^4 + P^2O^5H^4.$$

Il a constaté de plus que par dissolution il se forme un mélange d'acides polybasiques, tels que l'addition de 2 molécules de soude par atome de phosphore dégage $27^{cal},5$.

Pour que la première hypothèse rende compte de ce dernier point, il faut admettre que l'acide métaphosphorique, obtenu dans ces conditions de température, s'hydrate *immédiatement* pour donner de l'acide orthophosphorique.

Depuis ce travail, M. Sabatier (2), dans une étude sur la

(1) A. Joly, *Comptes rendus*, t. CII, p. 760.

(2) Sabatier, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII, p. 415.

transformation de l'acide métaphosphorique en acide orthophosphorique, a indiqué que la vitesse de transformation est sensiblement la même, quel que soit le procédé [1] employé pour la préparation de l'acide métaphosphorique. Cette vitesse n'est pas aussi grande que celle qu'exige la première hypothèse, qui devenait donc moins certaine, tandis que la deuxième, après les recherches que nous venons d'exposer, devient de plus en plus probable. Je vais montrer qu'elle est d'accord avec les faits observés.

I. L'acide pyrophosphoreux donnant immédiatement par dissolution de l'acide phosphoreux ordinaire, la solution d'acide hypophosphorique dédoublé doit contenir de l'acide pyrophosphorique et de l'acide phosphoreux. L'addition de 2 molécules de soude par atome de phosphore doit donner un dégagement de chaleur de

$$\frac{52,74 + 56,83}{4} = 27,45,$$

résultat identique à celui qui a été trouvé par M. Joly : $27^{cal},5$.

II. J'ai essayé de constater la présence de l'acide pyrophosphorique dans les produits de décomposition de l'acide hypophosphorique. J'ai préparé, en suivant les indications de M. Joly, d'abord l'hydrate $P^2O^6H^4, 2H^2O$, que j'ai obtenu en très beaux cristaux, puis l'hydrate normal $P^2O^6H^4$.

La matière ainsi obtenue a été chauffée en tube scellé pendant plusieurs heures à 100°; les produits résultant du dédoublement ont été dissous dans l'eau. Cette dissolution ne coagulait pas l'albumine [2]; saturée par de la soude de manière à rendre le liquide légèrement alcalin à

---

[1] L'acide métaphosphorique avait été préparé au moyen de l'acide orthophosphorique, du phosphate d'ammoniaque ou de l'anhydride phosphorique.

[2] L'acide phosphoreux ne coagule pas l'albumine.

la phtaléine, elle a donné, par évaporation dans le vide, des cristaux qui ont été purifiés par une nouvelle cristallisation. La dissolution de ces cristaux, traitée par le nitrate d'argent, donnait un précipité blanc brunissant légèrement à l'ébullition par suite de la présence d'un peu de phosphite. On pouvait se trouver en présence de pyrophosphate ou d'hypophosphate de soude.

Après dessiccation à 100°, la matière contenait 23,1 pour 100 de phosphore.

Le pyrophosphate exige 23,3; l'hypophosphate 24,8.

De plus, ces cristaux ne réduisaient d'une manière sensible ni le permanganate de potasse ni le chlorure de mercure ([1]).

On avait donc bien des cristaux de pyrophosphate de soude.

III. M. Joly a montré que, si l'on chauffe au-dessus de 120° le mélange d'acides provenant du dédoublement de l'acide hypophosphorique, il se produit une matière jaune orangé et un dégagement de l'hydrogène phosphoré. Or nous avons vu que, dans les circonstances où l'acide pyrophosphoreux peut se produire, on peut constater une semblable réaction.

Si tous les faits que nous venons d'indiquer ne démontrent pas *rigoureusement* l'exactitude de la deuxième hypothèse, ils tendent néanmoins à prouver que l'acide hypophosphorique normal se dédouble en acide pyrophosphorique et acide pyrophosphoreux.

ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DE L'ACIDE PYROPHOSPHOREUX ET DU PYROPHOSPHITE DE SOUDE.

Chaleur de dissolution du pyrophosphite de soude.

Le pyrophosphite de soude qui a servi à ces expériences a été préparé par déshydratation, à l'étuve, vers 160°, du

---

([1]) AMAT, *Comptes rendus*, t. CXI, p. 675; 1890.

phosphite acide anhydre. La matière contenait plus de 98 pour 100 de pyrophosphite pur; le terme correctif dû à la présence de 2 pour 100 de phosphite acide est absolument négligeable.

On a trouvé, pour des dilutions voisines de $\frac{1}{10}$ de molécule par litre : $+ 0^{cal},4$; $0^{cal},2$; $0^{cal},3$. L'élévation de température est presque nulle ($0^{\circ},02$ environ) dans ces expériences, ce qui explique l'écart relativement grand des nombres précédents.

La chaleur de dissolution du pyrophosphite de soude est donc en moyenne de $+ 0^{cal},3$ (pour 190^{gr} de sel).

Si l'on compare ce nombre $+ 0^{cal},3$ avec celui qui représente la chaleur de dissolution d'une quantité équivalente de phosphite acide, $2 \times 0,75 = 1^{cal},5$, on constate que le premier est notablement inférieur au second. Or si l'eau, que l'on a enlevée au phosphite acide pour le transformer en pyrophosphite, pouvait être considérée comme de l'eau de cristallisation, le pyrophosphite devrait reprendre cette eau pendant la dissolution en donnant une solution de phosphite acide. La chaleur de dissolution du pyrophosphite de soude devrait alors être supérieure à $1^{cal},5$.

Le résultat obtenu prouve donc que l'hydratation du pyrophosphite de soude n'a pas eu lieu et que, par suite, la solution obtenue n'est pas identique avec une solution de phosphite acide.

Ces conclusions, déduites de données calorimétriques très simples sont, comme nous l'avons vu, confirmées pleinement par des réactifs tels que le méthylorange et la phtaléine, le nitrate d'argent, le nitrate de plomb, ainsi que par l'étude cryoscopique comparée du phosphite acide et du pyrophosphite de soude.

Chaleur de saturation de l'acide pyrophosphoreux.

On a préparé une dissolution d'acide pyrophosphoreux par l'action de l'acide sulfurique sur le pyrophosphite de baryte; comme la préparation de ce pyrophosphite est très difficile, on s'est contenté de transformer la moitié environ du phosphite acide de baryte en pyrophosphite, en évitant avec soin la décomposition de la matière; en analysant, l'opération terminée, le liquide calorimétrique, on tient facilement compte de la présence de l'acide phosphoreux.

$2^{gr},968$ de phosphite acide de baryte ($P^2O^6BaH^4 + H^2O$) chauffé pendant soixante-dix heures à 150°-160° a perdu 0,2595 d'eau, soit 8,72 pour 100; il y avait donc de 50 à 60 pour 100 de pyrophosphite.

250^{cc} d'une dissolution étendue d'acide sulfurique, contenant une quantité de cet acide équivalente aux $2^{gr},968$ de phosphite acide, ont été placés dans un calorimètre. Le pyrophosphite de baryte a été projeté dans l'acide et il s'est formé du sulfate de baryte insoluble et une dissolution d'acides pyrophosphoreux et phosphoreux.

On avait préparé, d'autre part, une dissolution de soude équivalente à la dissolution d'acide sulfurique. 250^{cc} de cette dissolution alcaline étaient donc capables de transformer les acides phosphoreux et pyrophosphoreux du calorimètre en phosphite acide et pyrophosphite de soude. Ces 250^{cc}, versés dans le calorimètre, ont produit une élévation de température de 0°,530, ce qui correspond à $+14^{cal},51$ pour la fixation de 1 molécule de soude NaOH.

Le liquide du calorimètre ne contenait pas d'acide sulfurique en excès; il était neutre au méthylorange, acide à la phtaléine; et l'acidité de la liqueur montrait que le liquide était formé de 55,3 pour 100 d'acide pyrophosphoreux et de 44,7 pour 100 d'acide phosphoreux.

Si l'on tient compte de ce que la fixation d'une première molécule de soude sur l'acide phosphoreux dégage $14^{cal},8$, on trouve que *la fixation d'une molécule de soude par atome de phosphore, sur l'acide pyrophosphoreux, dégage* 14,3.

Pour tous les acides du phosphore on trouve un nombre compris entre 14^{cal} et 15^{cal}; on voit donc que l'acide pyrophosphoreux rentre dans cette règle. Il en résulte que, même dans le cas où le liquide calorimétrique de l'expérience précédente contiendrait de l'acide phosphorique en petite quantité, la présence de cet acide n'influerait pas d'une manière sensible sur le nombre trouvé, $14^{cal},3$.

On peut encore remarquer que la fixation de la première molécule de soude sur l'acide phosphoreux dégage $14^{cal},8$, tandis que pour l'acide pyrophosphoreux on a $14^{cal},3$; tout se passe comme avec l'acide orthophosphorique ($14^{cal},8$) et l'acide pyrophosphorique ($14^{cal},3$).

On a donc, en résumé,

$$P^2O^5H^4 \text{ diss.} + 2\,NaOH \text{ diss.}$$
$$= P^2O^5Na^2H^2 \text{ diss.} + 2\,H^2O \text{ liq.} + 2 \times 14^{cal},3.$$

Restait à voir si le composé ainsi formé $P^2O^5Na^2H^2$ était le composé saturé, ou bien si, par l'addition d'une quantité égale de soude, il y aurait formation d'un composé $P^2O^5Na^4$, ce qui serait mis en évidence par un notable dégagement de chaleur.

Mais, comme la soude produit la transformation du pyrophosphite en phosphite, il faudra se placer dans les conditions où cette transformation est très lente, c'est-à-dire en dissolutions suffisamment étendues. On déterminera ainsi le dégagement de chaleur qui se produit au moment du mélange.

Dans un calorimètre, on a placé 500^{cc} d'une dissolution de soude contenant $\frac{1}{25}$ de molécule par litre; cette quantité de soude aurait été capable de transformer en $P^2O^5Na^4$ $1^{gr},90$ de pyrophosphite de soude. On y a versé $1^{gr},8205$ de pyrophosphite de soude contenant au plus 1,25 pour 100 de phosphite acide.

h m	°	h m	°
9.35	13,68	10.00	13,94
9.40	13,675	10.5	13,96
9.40 $\frac{1}{2}$	13,675	10.10	13,98
9.41	13,70	10.15	13,985
9.42	13,72	10.20	13,985
9.43	13,74	10.25	13,99
9.44	13,76	10.30	13,99
9.45	13,78	10.35	13,99
9.46	13,80	10.40	13,985
9.47	13,815	10.45	13,98
9.48	13,835	10.50	13,98
9.49	13,85	10.55	16,975
9.50	13,86	11.0	13,97
9.55	13,905	11.5	13,96

Pendant toute la durée de l'expérience, l'enceinte calorimétrique était à une température plus basse que le calorimètre.

L'expérience a commencé à $9^h 40^m \frac{1}{2}$; la dissolution complète du sel a duré à peine quelques secondes. On peut constater que la température s'élève pendant une heure, par suite de la transformation du pyrophosphite en phosphite acide; puis le refroidissement l'emporte sur le dégagement de chaleur, quoique la transformation soit loin d'être terminée.

La variation de température, $\frac{1}{2}$ minute après le mélange, a été de 0°,025; la dissolution ayant été presque instantanée, il faut retrancher de ce nombre 0°,01 dû à la transformation. La variation de température au moment du mélange est donc de 0°,015; soit, pour une molécule de pyrophosphite de soude, un dégagement de chaleur égal à $0^{cal},8$. Si l'on retranche la chaleur de dissolution du pyrophosphite de soude, $0^{cal},3$, on trouve $0^{cal},5$ (1).

$$P^2O^5Na^2H^2 \text{ diss.} + 2\,NaOH \text{ diss. dégage environ } 0^{cal},5,$$

tandis que

$$P^2O^5H^4 \text{ diss.} + 2\,NaOH \text{ diss. dégage } 28^{cal},6.$$

(1) Il conviendrait de retrancher de ce nombre le dégagement de chaleur dû à la chaleur de saturation du phosphite acide qui se trouve dans le pyrophosphite.

Cette chute brusque dans la quantité de chaleur dégagée montre donc que le *pyrophosphite de soude* $P^2O^5Na^2H^2$ *est le sel saturé de l'acide pyrophosphoreux*.

Chaleur de transformation de l'acide pyrophosphoreux en acide phosphoreux.

On va d'abord étudier la transformation du pyrophosphite de soude en phosphite acide; cette étude faite, il sera facile de passer à la transformation de l'acide pyrophosphoreux.

Le pyrophosphite de soude se transforme rapidement en phosphite acide sous l'action des acides ou des bases. Il suffit de prendre des dissolutions, acides ou basiques, assez concentrées pour que la transformation complète ait lieu au bout de quelques minutes.

1° *Transformation par un acide.* — On projette dans une dissolution d'acide sulfurique un poids p de phosphite acide anhydre, et l'on calcule le dégagement de chaleur Q qui correspond à une molécule. On recommence l'opération avec un poids de pyrophosphite provenant d'un poids p de phosphite acide, et l'on calcule le dégagement de chaleur Q′ qui correspond à une demi-molécule

$$\tfrac{1}{2}P^2O^5Na^2H^2 \text{ sol.} + \tfrac{1}{2}H^2O \text{ liq.} = PO^3NaH^2 \text{ sol.} + Q' - Q$$

Avec une dissolution d'acide sulfurique contenant $0^{mol},4655$ de SO^4H^2 par litre, on a trouvé :

Pour Q.....	$-0^{cal},69$
Pour Q′.....	$+1^{cal},71$

soit pour $Q' - Q = 2^{cal},40$.

Dans une autre série d'expériences, on a trouvé $-0^{cal},835$ et $+1,54$; soit pour $Q' - Q = 2,375$; soit sensiblement 2,4, comme dans les premières expériences.

2° *Transformation par une base.* — On opère exactement comme dans le cas précédent, sauf que l'acide est remplacé par un alcali ; dans ces expériences, on s'est servi de soude à $1^{mol},13$ par litre.

On a trouvé ainsi :

			Moyenne (¹).
Pour Q.....	14,855	15,00	14,93
Pour Q'..... ...	$17^{cal},54$	$17^{cal},45$	$17^{cal},49$

et, par suite, $Q' - Q = 2^{cal},56$, au lieu de 2,4 donné par la méthode précédente. Ces nombres sont suffisamment concordants si l'on songe qu'ils ont été obtenus par des méthodes différentes et que, de plus, l'opération calorimétrique a duré un temps assez long. Des deux nombres précédents, 2,56 et 2,4, celui qui comporte l'erreur relative la plus grande est le premier, car il a été obtenu par la différence de deux nombres relativement grands. Nous admettrons donc que le second représente avec plus de probabilité le nombre exact :

$$P^2O^5H^2Na^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} = 2PO^3NaH^2 \text{ sol.} : + 4^{cal},8.$$

Nous avons déjà vu que

$$2PO^3NaH^2 \text{ sol.} + 5H^2O \text{ liq.} = (PO^3NaH^2)^2, 5H^2O \text{ sol.} : + 12,1;$$

si l'on admet que la fixation de chaque molécule d'eau de cristallisation sur le phosphite acide dégage la même quantité de chaleur, on trouve pour une molécule $2^{cal},4$, tandis qu'une molécule d'eau de constitution fixée sur le pyro-

(¹) Thomsen a trouvé que le phosphite acide de soude dissous dégage, par l'action d'un excès de soude, $14^{cal},11$. Si de $14^{cal},93$, nombre trouvé dans les expériences précédentes, on retranche 0,75, chaleur de dissolution du phosphite acide, on a $14^{cal},18$, suffisamment rapproché de $14^{cal},11$, si l'on remarque que ces deux nombres ont été obtenus par deux méthodes différentes.

phosphite dégage $4^{cal},8$, nombre plus grand, comme il était facile de le prévoir (¹).

Les expériences qui précèdent nous permettent de calculer la chaleur de transformation de l'acide pyrophosphoreux en acide phosphoreux.

Connaissant la chaleur de dissolution du pyrophosphite de soude $+ 0^{cal},3$ et celle du phosphite acide $+ 0,75$, on peut trouver que

$$P^2O^5H^2Na^2 \text{ diss.} + H^2O \text{ liq.} = 2(PO^3NaH^2) \text{ diss.} : + 6^{cal},0.$$

Or, nous avons vu que

$$\begin{aligned} &P^2O^5H^4 \text{ diss.} + 2NaOH \text{ diss.} \\ &\quad = P^2O^5H^2Na^2 \text{ diss.} + 2H^2O \text{ liq.} : + 28^{cal},6, \\ &PO^3H^3 \text{ diss.} + NaOH \text{ diss.} \\ &\quad = PO^3NaH^2 \text{ diss.} + H^2O \text{ liq.} : + 14^{cal},85, \end{aligned}$$

on en conclut que

$$P^2O^5H^4 \text{ diss.} + H^2O \text{ liq.} = 2PO^3H^3 \text{ diss.} : + 4^{cal},9.$$

La chaleur de transformation de l'acide pyrophosphoreux en acide phosphoreux est de $4^{cal},9$.

En résumé, pour n'indiquer que les deux points les plus importants de cette étude calorimétrique, j'ai pu

---

(¹) On peut calculer les réactions précédentes en prenant l'eau à l'état solide.

On trouve

$$\begin{aligned} &2PO^3NaH^2 \text{ sol.} : + 5H^2O \text{ sol.} \\ &\quad = (PO^3H^2Na)^2, 5H^2O \text{ sol.} : + 12,1 - 7,15 = 4^{cal},95, \end{aligned}$$

soit $0^{cal},99$ par molécule d'eau de cristallisation.

$$\begin{aligned} &P^2O^5H^2Na^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} \\ &\quad = 2PO^3NH^2 \text{ sol.} : + 4,8 - 1,43 = 3^{cal},37, \end{aligned}$$

nombre de beaucoup supérieur à $0^{cal},99$.

Dans une Note (*Comptes rendus*, t. CX, p. 191) où était indiquée une partie de ces expériences calorimétriques, j'avais commis une erreur en calculant les réactions précédentes à l'état solide.

montrer, par la comparaison de deux chaleurs de dissolution, qu'il existe une nouvelle classe de phosphites, les pyrophosphites ; j'ai démontré également que le pyrophosphite de soude $P^2O^5Na^2H^2$ est le sel saturé de l'acide pyrophosphoreux, et que, par suite, les pyrophosphites contiennent de l'hydrogène non basique.

CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de ce travail :

1° J'ai démontré la non-existence de phosphites tribasiques PO^3M^3 ;

2° J'ai complété incidemment l'étude de la série des phosphites neutres $HPO(OM)^2$;

3° J'ai étudié la série des phosphites acides normaux $HPO(OH)(OM)$ dont je suis parvenu à préparer les principaux sels :

$HPO(OH)(ONa) + 2\frac{1}{2}H^2O$,	$[HPO(OH)O]^2Mg$,
$HPO(OH)(OK)$,	$[HPO(OH)O]^2Ba + 3H^2O$,
$HPO(OH)(OAzH^4)$,	$[HPO(OH)O]^2Sr$,
$HPO(OH)(OLi)$,	$[HPO(OH)O]^2Pb$.
$HPO(OH)(OTl)$,	

Dans la seconde Partie, qui constitue la partie la plus importante de ce travail, j'ai démontré que par déshydratation les phosphites acides $HPO(OH)(OM)$ se transforment en pyrophosphites $H^2P^2O^5M^2$, sels d'un acide phosphoreux particulier, l'acide pyrophosphoreux, qui est à l'acide phosphoreux ordinaire ce que l'acide pyrophosphorique est à l'acide orthophosphorique.

J'ai pu étudier les principales propriétés de ce nouvel acide et de ses sels, et constater que l'on retrouve dans ces pyrophosphites l'hydrogène non basique que Wurtz distinguait dans les phosphites.

L'existence de cet acide pyrophosphoreux est nettement établie, non seulement par les réactions qu'il donne avec

le méthylorange et la phtaléine du phénol, le nitrate d'argent et le nitrate de plomb, mais encore par l'étude cryoscopique et l'étude calorimétrique comparées du phosphite acide et du pyrophosphite de soude.

SUR LES ANNEAUX COLORÉS;

PAR M. MASCART.

1. On doit à Sir G. Airy [1] une méthode générale pour le calcul des interférences dans les anneaux colorés, en comprenant tous les rayons en nombre illimité qui se sont réfléchis sur les deux surfaces de la lame mince et dont l'intensité diminue très rapidement.

Cette complication apparente se ramène, en réalité, à des calculs très simples.

Une partie au moins des vibrations correspondantes constitue une série de termes dont les amplitudes varient en progression géométrique décroissante et les phases en progression arithmétique. Ces vibrations sont de la forme

$$c\cos\omega t, \qquad c\mu\cos(\omega t-\delta), \qquad \ldots, \qquad c\mu^m\cos(\omega t-m\delta)\ldots,$$

et représentant par ω le rapport $\frac{2\pi}{T}$, où T est la période de la lumière considérée.

Le terme général de ces vibrations est la partie réelle de l'expression imaginaire

$$c\mu^m e^{i(\omega t-m\delta)} = c e^{i\omega t}(\mu e^{-i\delta})^m.$$

La série peut alors être remplacée par une progression

[1] Sir G. AIRY, *Trans. of the Cambr. Phil. Soc.*, t. IV, p. 419; 1830.

géométrique décroissante dont la raison est $\mu e^{-i\delta}$ et dont on prendra la partie réelle.

Si l'on représente aussi la vibration résultante par

$$\rho \cos(\omega t - \xi) = \rho e^{i(\omega t - \xi)} = \rho e^{i\omega t} e^{-i\xi},$$

on aura, en supprimant le facteur commun $e^{i\omega t}$,

$$(1) \qquad \rho e^{-i\xi} = \frac{c}{1 - \mu e^{-i\delta}} = c \frac{1 - \mu \cos\delta - i\mu \sin\delta}{(1 - \mu\cos\delta)^2 + \mu^2 \sin^2\delta}.$$

En posant, pour abréger l'écriture,

$$D^2 = (1 - \mu\cos\delta)^2 + \mu^2 \sin^2\delta = 1 + \mu^2 - 2\mu\cos\delta,$$

il en résulte

$$(2) \qquad \begin{cases} D^2 \rho \cos\xi = c(1 - \mu\cos\delta), \\ D^2 \rho \sin\xi = c\mu \sin\delta, \\ \operatorname{tang}\xi = \dfrac{\mu \sin\delta}{1 - \mu\cos\delta}, \\ D\rho = c. \end{cases}$$

Les éléments ρ et ξ de la vibration résultante sont ainsi déterminés par l'amplitude c de la première vibration, la raison μ de la progression géométrique des amplitudes et la raison δ de la progression arithmétique des phases.

2. D'autre part, Sir G. Stokes [1] a montré, d'après le principe général de réciprocité, qu'il existe des relations nécessaires entre les facteurs de réflexion et de réfraction, des deux côtés d'une surface, ainsi qu'entre les pertes de phase correspondantes.

Considérons deux milieux isotropes, séparés par une surface S, et supposons d'abord que la lumière primitive est polarisée dans l'un des azimuts principaux, c'est-à-dire dans un plan parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence, auquel cas les vibrations réfléchie et réfractée restent, par raison de symétrie, polarisées dans le plan primitif.

---

[1] G. Stokes, *Cambr. and Dubl. Math. Journ.*, t. IV, p. 1; 1849.

Soient p et p' les facteurs de réflexion sur la surface S, c'est-à-dire les rapports des amplitudes de la vibration réfléchie *apparente* à celle de la vibration incidente, suivant que la réflexion a lieu d'un côté ou de l'autre; q et q' les facteurs analogues de réfraction, en remplaçant la vibration réelle dans le second milieu par la vibration qui lui serait équivalente dans le premier, afin de n'avoir pas à tenir compte des variations de densité de l'éther. Appelons, de même, u et u' les pertes de phases par réflexion, suivant le sens de propagation; v et v' les pertes de phases analogues par réfraction.

La vibration incidente étant représentée par $\cos\omega t$ ou $e^{i\omega t}$ sur la surface, dans le premier milieu, la vibration réfléchie est

$$pe^{i(\omega t-u)},$$

et la vibration réfractée

$$qe^{i(\omega t-v)}.$$

Si l'on admet, en outre, qu'il n'y a pas d'absorption sensible de la lumière, au moins dans une épaisseur de l'ordre des longueurs d'onde, l'énergie totale du rayon incident R doit se retrouver dans le rayon réfléchi R_1 et le rayon réfracté R', ce qui donne la condition

$$(3) \qquad p^2 + q^2 = 1.$$

Supposons maintenant que l'on fasse cheminer en sens contraire le rayon réfléchi et le rayon réfracté; on doit reconstituer uniquement le rayon incident primitif, puisque les conditions à la surface restent les mêmes.

L'intensité de la lumière qui serait produite dans une même direction par le rayon réfracté provenant de R_1 et par le rayon réfléchi provenant de R' est donc identiquement nulle.

Pour faire propager les vibrations en sens contraire, il suffit de changer le signe du temps ou, ce qui revient au

même, le signe des pertes de phases u et v. Les vibrations relatives à cette marche inverse seront ainsi :

Dans le premier milieu,

$$p^2 e^{i(\omega t+u-u)} \quad \text{et} \quad qq' e^{i(\omega t+v-v')};$$

dans le second milieu,

$$pq e^{i(\omega t+u-v} \quad \text{et} \quad qp' e^{i(\omega t+v-u')}.$$

On doit avoir identiquement

$$p^2 e^{i\omega t} + qq' e^{i(\omega t+v-v')} = e^{i\omega t},$$
$$pq e^{i(\omega t+u-v)} + qp' e^{i(\omega t+v-u')} = 0.$$

Si l'on supprime le facteur commun $e^{i\omega t}$ et que l'on égale séparément les parties réelles et les parties imaginaires, en tenant compte de (3), il en résulte

$$v - v' = 0, \qquad qq' = 1 - p^2 = q^2,$$
$$p\cos(u - v) + p'\cos(v - u') = 0,$$
$$p\sin(u - v) + p'\sin(v - u') = 0.$$

La condition

$$\operatorname{tang}(u - v) = \operatorname{tang}(v - u')$$

donne

$$u - v = v - u'$$

ou

$$u - v = v - u' + \pi,$$

mais cette seconde solution est équivalente à la première. On a finalement

$$(4) \qquad \begin{cases} q' = q, & v' = v, \\ p' = -p, & u + u' = 2v. \end{cases}$$

Ainsi : 1° *Les pertes de phase par réfraction sont les mêmes dans les deux sens et le facteur de réfraction ne change pas de signe;*

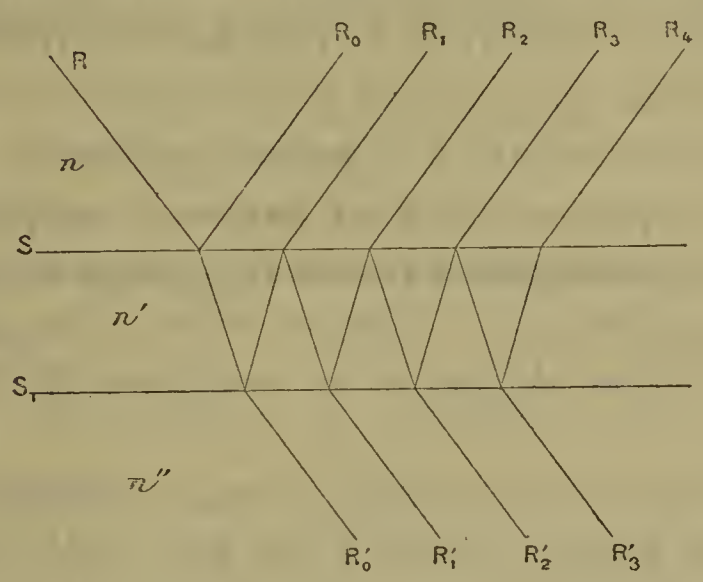
2° *Les facteurs de réflexion sont égaux et de signes contraires, de part et d'autre de la surface, et la somme*

des pertes de phase est le double de la perte de phase par réfraction.

On retrouve ainsi le changement de signe de la réflexion suivant qu'elle a lieu de part et d'autre d'une surface; c'est la justification directe de l'interprétation donnée par Young et Fresnel pour l'existence de la tache centrale noire dans les anneaux colorés produits par une lame d'air.

3. Considérons maintenant une lame isotrope comprise entre deux surfaces sensiblement planes S et S_1 (*fig.* 1) et limitée par deux milieux différents. Pour un système d'ondes planes sous une incidence déterminée et corres-

Fig. 1.



pondant au rayon R, la lumière réfléchie est composée par un ensemble d'ondes parallèles qui sont capables d'interférer. Pour l'une d'elles, le rayon R_0 s'est réfléchi sur la première surface S ; pour la suivante, le rayon R_1 s'est réfléchi sur la seconde surface S_1 ; le rayon R_2 a subi trois réflexions intérieures, et ainsi indéfiniment.

La lumière transmise comprend de même : un rayon R'_0 qui a subi deux réfractions ; un rayon R'_1 qui a subi deux réflexions intérieures, et ainsi de suite.

Si n, n' et n'' sont les indices de réfraction des trois milieux, on sait que la différence de marche Δ de deux rayons successifs, R_0 et R_1, R_1 et R_2, ... R'_0 et R'_1, R'_1 et

$R'_2, \ldots$ dont l'un a traversé deux fois de plus le milieu intermédiaire d'épaisseur e, a pour expression, en appelant i' l'angle du rayon avec la normale dans cette couche,

$$\Delta = 2n'e\cos i'.$$

C'est l'expression habituelle de la différence de marche dans les anneaux de Newton. La perte de phase corespondante δ du rayon retardé est

$$\delta = 2\pi\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{4\pi}{\lambda}n'e\cos i'.$$

Pour les rayons successifs $R_1, R_2, R_3, \ldots R'_1, R'_2, R'_3, \ldots$ la perte de phase relative à la différence des chemins parcourus, rapportée aux premiers rayons respectifs R_0 et R'_0 est $\delta, 2\delta, 3\delta, \ldots$; elle varie en progression arithmétique.

Désignons par p_1, q_1, p'_1 et q'_1 les facteurs de réflexion et de réfraction relatifs à la seconde surface S_1 et supposons d'abord que, sur les deux surfaces, ces phénomènes ne soient accompagnés d'aucun changement de phase, ce qui correspondrait à la réflexion *vitrée*, abstraction faite de la polarisation elliptique au voisinage de l'incidence principale.

Pour le faisceau de lumière transmis, l'amplitude de la vibration du premier rayon R'_0 est qq_1; celle du suivant R'_1 s'obtient en multipliant la première par le facteur p_1p', qui correspond à deux réflexions intérieures, et ainsi de suite; toutes ces amplitudes forment une progression géométrique dont la raison est

$$\mu = p_1p'.$$

En représentant par $\omega t'$ la face du rayon R'_0 sur la surface S_0 et la vibration résultante par $r'\cos(\omega t' - x')$, on aura, d'après les équations (2),

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} \operatorname{tang} x' &= \frac{\mu\sin\delta}{1-\mu\cos\delta}, \\ Dr' &= qq_1, \\ D^2 &= 1+\mu-2\mu\cos\delta. \end{aligned}\right.$$

Dans la lumière réfléchie, la progression ne commence qu'au rayon R_1 dont l'amplitude est qp_1q' et la phase $\omega t - \delta$. La résultante est de la forme $\rho \cos(\omega t - \delta - \xi)$, les quantités ρ et ξ étant données par les équations (2) dans lesquelles on fera

$$c = qp_1p' = \frac{qq'}{p'}\mu.$$

Il faut ensuite combiner cette vibration avec celle du premier rayon R_0 qui est $p\cos\omega t$. En représentant la vibration finale par $r\cos\omega t - x$, on aura donc

$$re^{i(\omega t - x)} = pe^{i\omega t} + \rho e^{i(\omega t - \delta - \xi)}.$$

Si l'on divise enfin par le facteur commun $e^{i\omega t}$ et qu'on égale séparément les quantités réelles et les imaginaires, il reste

$$r\cos x = p + \rho\cos(\delta + \xi),$$
$$r\sin x = \rho\sin(\delta + \xi).$$

Remplaçant ρ par $\frac{c}{D}$ et tenant compte des équations (2), on en déduit

$$(6)\quad \begin{cases} D^2r^2 = D^2p^2 + c^2 + 2pc(\cos\delta - \mu), \\ \operatorname{tang} x = \dfrac{c\sin\delta}{D^2p + c(\cos\delta - \mu)}. \end{cases}$$

Quand il n'y a pas de lumière perdue sur les surfaces ni dans l'intérieur de la lame mince, la somme des intensités des faisceaux réfléchi et transmis est égale à l'intensité primitive, c'est-à-dire $r^2 + r'^2 = 1$.

On a alors

$$(7)\quad \begin{cases} D^2 = 1 + p^2p_1^2 + 2pp_1\cos\delta, \\ D^2r'^2 = (1 - p^2)(1 - p_1^2), \\ D^2r^2 = D^2(1 - r'^2) = p^2 + p_1^2 + 2pp_1\cos\delta, \\ \operatorname{tang} x' = -\dfrac{pp_1\sin\delta}{1 + pp_1\cos\delta}, \\ \operatorname{tang} x = \dfrac{p_1(1 - p^2)\cos\delta}{p(1 + p_1^2) + p_1(1 + p^2)\cos\delta}. \end{cases}$$

4. Pour tenir compte des changements de phase sur les surfaces, on désignera encore par les mêmes lettres u et v, affectées de l'indice 1, les pertes de phase relatives à la surface S_1.

La différence de phase δ de deux rayons consécutifs, relative à la différence des chemins, doit être augmentée de la somme $u' + u_1 = w$, qui correspond à deux réflexions intérieures.

En posant

$$\omega t' = \omega t - \frac{\delta}{2} - v' - v'_1,$$

les éléments de la vibration transmise $r' \cos(\omega t' - x')$ seront encore donnés par les expressions (5) dans lesquelles on remplacera δ par

$$\delta' = \delta + u' + u_1 = \delta + w.$$

La perte de phase du rayon R_0 est u; celle du rayon R_1 est, en tenant compte de (4),

$$\delta + v + u_1 + v' = u + \delta + u' + u_1 = u + \delta'.$$

La vibration résultante de rayons R_1, R_2, ... a encore pour expression $\rho \cos(\omega t - u - \delta' - \xi)$, les quantités ρ et ξ étant définies par les équations (2) dans lesquelles on remplacera δ par δ'. La vibration totale étant représentée par $r \cos(\omega t - u - x)$, les valeurs de r et x sont aussi données par les équations (6), où δ sera remplacé par δ'.

Finalement, s'il n'y a pas de perte de lumière, les mêmes équations (7) déterminent les vibrations réfléchie et transmise, à la seule condition de remplacer δ par δ'; le résultat est le même que si la couche mince était augmentée d'une épaisseur e' définie par

$$\frac{4\pi}{\lambda} n' e' \cos \iota' = w = u' + u_1.$$

5. Supposons enfin que la couche mince absorbe la lumière d'une manière appréciable et que f soit le facteur par lequel on doit multiplier l'amplitude pour tenir compte de l'affaiblissement qu'elle éprouve dans un seul passage.

La raison de la progression géométrique des amplitudes est alors

$$\mu = f^2 p_1 p'.$$

L'amplitude du rayon R'_0 étant fqq_1, les éléments de la vibration transmise seront encore

$$(8)\qquad \begin{cases} Dr' = fqq_1, \\ \operatorname{tang} x' = \dfrac{f^2 p_1 p' \sin\delta'}{1 - f^2 p_1 p' \cos\delta'}. \end{cases}$$

Pour la lumière réfléchie, on aura

$$c = f^2 q p_1 q' = \frac{qq'}{p'}\mu,$$

et les équations (6) deviennent

$$(9)\qquad \begin{cases} Dr^2 = p^2 + \mu^2\left(p^2 + \dfrac{q^2 q'^2}{p'^2} - 2\dfrac{pqq'}{p'}\right) - 2p\mu\left(p - \dfrac{qq'}{p'}\right)\cos\delta', \\ \operatorname{tang} x = \dfrac{qq'\mu\sin\delta'}{pp' + \mu^2(pp' - qq') - \mu(2pp' - qq')\cos\delta'}. \end{cases}$$

Si l'absorption n'est pas sensible dans une épaisseur de l'ordre des longueurs d'onde, on peut encore supposer $p^2 + q^2 = 1$ et appliquer les équations (4), ce qui donne

$$(9')\qquad \begin{cases} D^2 r^2 = p^2 + (f^2 p_1)^2 + 2f^2 p p_1 \cos\delta', \\ \operatorname{tang} x = \dfrac{f^2 p_1 (1 - p^2)\sin\delta'}{p(1 + f^4 p_1^2) + f^2 p_1 (1 + p^2)\cos\delta'}. \end{cases}$$

Le résultat est le même que si, dans les équations (7) correspondantes, on avait remplacé le facteur p_1 de réflexion sur la seconde surface S_1 par $f^2 p_1$, ce qui était à peu près évident.

Si les forces vives se conservent également sur la seconde surface, on aura aussi

$$(8')\qquad \begin{cases} D^2 r'^2 = f^2(1-p^2)(1-p_1^2), \\ \tang x' = \dfrac{-f^2 p p_1 \sin\delta'}{1+f^2 p p_1 \cos\delta'}. \end{cases}$$

6. Pour une même incidence, les maxima et minima de lumière transmise correspondent aux minima et maxima du facteur D^2, c'est-à-dire à la condition

$$\sin\delta' = 0, \qquad \delta' = m\pi;$$

il en est de même pour la lumière réfléchie qui est complémentaire. Les valeurs correspondantes r_1 et r_2, r'_1 et r'_2 des amplitudes sont alors, quand il n'y a pas d'absorption,

$$(10)\qquad \begin{cases} \delta'_1 = 2m\pi & \begin{cases} D_1^2 = (1+pp_1)^2, \\ r_1^2 = \left(\dfrac{p+p_1}{1+pp_1}\right)^2, \\ r'^2_1 = \dfrac{(1-p^2)(1-p_1^2)}{(1+pp_1)^2}; \end{cases} \\ \delta'_2 = (m+1)\pi & \begin{cases} D_2^2 = (1-pp_1)^2, \\ r_2^2 = \left(\dfrac{p-p_1}{1-pp_1}\right)^2, \\ r'^2_2 = \dfrac{(1-p^2)(1-p_1^2)}{(1-pp_1)^2}. \end{cases} \end{cases}$$

La différence des intensités extrêmes est représentée par

$$(11)\qquad r_1^2 - r_2^2 = r'^2_2 - r'^2_1 = 4pp_1\frac{(1-p^2)(1-p_1^2)}{(1-p^2p_1^2)^2}.$$

Les valeurs r_1 et r'_2 correspondent à des maxima si les facteurs p et p_1 sont de même signe, et à des minima si ces facteurs sont de signes contraires. La différence est la même pour les deux systèmes; mais les minima sont toujours très différents de zéro dans les anneaux de transmission et l'observation en est moins facile.

7. Comme les pertes de phase sur la surface ne sont

pas les mêmes pour les deux plans de symétrie, nous désignerons par A et B les composantes de la vibration primitive polarisées respectivement dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire. Soient a, b et a', b' les composants analogues des vibrations réfléchie et transmise, h et k, affectés des indices convenables, les facteurs correspondants de réflexion p, α et β les pertes de phase, φ et χ les valeurs de x. En remplaçant r par $\frac{a}{A}$ ou $\frac{b}{B}$, et de même pour r', on aura ainsi

$$(12)\quad \begin{cases} a^2 = A^2 \dfrac{h^2 + h_1^2 + 2hh_1 \cos(\delta + \alpha_1 + \alpha')}{1 + h^2 h_1^2 + 2hh_1 \cos(\delta + \alpha_1 + \alpha')}, \\ \tang \varphi = \dfrac{h_1(1 - h^2)\sin(\delta + \alpha_1 + \alpha')}{h(1 + h_1^2) + h_1(1 + h^2)\cos(\delta + \alpha_1 + \alpha')}, \\ a'^2 = A^2 \dfrac{(1 - h^2)(1 - h_1^2)}{1 + h^2 h_1^2 + 2hh_1 \cos(\delta + \alpha_1 + \alpha')}, \\ \tang \varphi' = \dfrac{-hh_1 \sin(\delta + \alpha_1 + \alpha')}{1 + hh_1 \cos(\delta + \alpha_1 + \alpha')}. \end{cases}$$

Les expressions relatives à l'autre composante s'obtiendront par un simple changement des lettres.

Si la lumière incidente est polarisée, l'azimut Θ de polarisation primitive, par rapport au plan d'incidence, est

$$(13)\qquad \tang \Theta = \frac{B}{A}.$$

Comme on a, pour chacun des systèmes,

$$v' + v'_1 = v + v_1 = \frac{u + u' + u_1 + u'_1}{2},$$

les différences de phases ζ ou ζ' des composantes principales des vibrations réfléchie ou transmise sont

$$\zeta = \beta + \chi - (\alpha + \varphi),$$
$$2\zeta' = \beta + \beta' + \beta_1 + \beta'_1 + 2\chi' - (\alpha + \alpha' + \alpha_1 + \alpha'_1 + 2\varphi').$$

Dans le cas général, les vibrations réfléchie ou trans-

mise sont elliptiques ; elles restent polarisées dans les azimuts θ et θ' déterminés par

$$\operatorname{tang}\theta = \frac{b}{a}, \qquad \operatorname{tang}\theta' = \frac{b'}{a'},$$

quand les différences de phases des composantes principales sont un multiple de π.

La condition $\operatorname{tang}\zeta = 0$, par exemple, conduit à une équation du second degré en $\cos\delta$ et $\sin\delta$; si l'une des racines est δ_0, toutes les valeurs $\delta_0 + 2m\pi$ conviennent également ; elles correspondent à une série de points situés de la même manière par rapport aux anneaux successifs.

En observant le phénomène avec un analyseur orienté de manière à éteindre ces rayons, on fera donc apparaître une nouvelle série d'anneaux entièrement obscurs, intercalés entre les anneaux que l'on distinguait d'abord à l'œil nu.

Si la lumière incidente est naturelle, on la remplacera par des quantités égales de lumière polarisées dans les azimuts principaux.

Les faisceaux réfléchi et transmis sont partiellement polarisés dans des plans rectangulaires et renferment respectivement la même quantité de lumière polarisée

$$a^2 - b^2 = b'^2 - a'^2,$$

puisque les deux sommes $a^2 + a'^2$ et $b^2 + b'^2$ sont égales. Les fractions f et f' de lumière polarisée, dans les deux cas, sont

$$f = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}, \qquad f' = \frac{b'^2 - a'^2}{b'^2 + a'^2}.$$

8. Dans la réflexion *vitrée*, si l'on fait d'abord abstraction des phénomènes dits de polarisation elliptique au voisinage de l'incidence principale (ou de polarisation), tous les angles α et β sont nuls, si l'on donne un signe

convenable aux faisceaux h et k, et les différences de phase se réduisent à

$$\zeta = \chi - \varphi, \qquad \zeta' = \chi' - \varphi'.$$

Les tangentes des angles φ et χ, φ' et χ', sont nulles pour $\delta = m\pi$.

Les maxima et les minima sont donc polarisés dans les azimuts

$$(14)\quad \begin{cases} \delta_1 = 2m\pi & \begin{cases} \operatorname{tang}\theta_1 = \dfrac{k+k_1}{h+h_1}\cdot\dfrac{1+hh_1}{1+kk_1}\operatorname{tang}\Theta, \\ \operatorname{tang}^2\theta'_1 = \dfrac{(1-h^2)(1-k_1^2)}{(1-h^2)(1-h_1^2)}\left(\dfrac{1+hh_1}{1+kk_1}\right)^2\operatorname{tang}^2\Theta; \end{cases} \\ \delta_1 = (2m+1)\pi & \begin{cases} \operatorname{tang}\theta_2 = \dfrac{k-k_1}{h-h_1}\dfrac{1-hh_1}{1-kk_1}\operatorname{tang}\Theta, \\ \operatorname{tang}^2\theta'_2 = \dfrac{(1-k^2)(1-k_1^2)}{(1-h^2)(1-h_1^2)}\left(\dfrac{1-hh_1}{1-kk_1}\right)^2\operatorname{tang}^2\Theta. \end{cases} \end{cases}$$

La condition $\operatorname{tang}\varphi = \operatorname{tang}\chi$ pourrait encore être réalisée pour des valeurs intermédiaires

$$\frac{h(1+h_1^2)}{h_1(1-h^2)} - \frac{k(1+k_1^2)}{k_1(1-k^2)} = \left(\frac{1+k^2}{1-k^2} - \frac{1+h^2}{1-h^2}\right)\cos\delta.$$

Nous n'insisterons pas sur la discussion de ces formules et sur l'examen des phénomènes correspondants qui ont été particulièrement observés par Brewster [1].

9. La *déformation des anneaux* au voisinage des incidences de polarisation sur les deux surfaces, dans le cas de la réflexion sur les corps transparents isotropes, mérite une attention spéciale.

Les facteurs principaux de réflexion h et k sont de signes contraires sous l'incidence normale, et reprennent le même signe sous l'incidence rasante, ce qui correspond à un changement de phase égal à $\pm\pi$.

Les pertes de phase α_1 et α' relatives à la lumière polarisée dans le plan d'incidence restent très faibles, quelle

---

(1) *Voir* Mascart, *Traité d'Optique*, t. II, p. 508.

que soit l'inclinaison de rayons; les anneaux n'ont pas rigoureusement la position qui serait déterminée uniquement par la valeur de δ, mais ils éprouvent un très petit déplacement qui correspond à une variation apparente de l'épaisseur de la lame mince ([1]). Le diamètre des anneaux croît d'une manière continue avec l'incidence.

Il n'en est pas de même quand la lumière est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. Dans ce cas, les quantités β' et β_1, qui représentent les pertes de phase dues à la réflexion dans l'intérieur de la lame mince, varient rapidement d'une quantité très petite υ à $\pm\pi - \upsilon$, quand on passe par l'une des incidences principales correspondante I' et I'_1, définies par la loi de Brewster,

$$\operatorname{tang} I' = \frac{n}{n'}, \qquad \operatorname{tang} I'_1 = \frac{n''}{n'},$$

pour atteindre environ $\pm 90^\circ$ sous ces incidences, sans que les facteurs k et k_1 s'annulent en même temps. Les anneaux ne disparaissent donc pour aucune direction de la lumière; mais, au voisinage des incidences principales, les minima se déplacent d'une manière continue, dans l'intervalle de quelques degrés, pour prendre la position des maxima voisins.

Supposons, par exemple, que l'indice du milieu inférieur soit plus élevé que celui du premier milieu ($n'' > n$), ce qui serait le cas d'une lame d'*air* comprise entre un prisme de *verre* et une surface de *diamant*. Les anneaux sont à centre noir pour l'incidence normale. A mesure que la lumière s'incline, les anneaux se dilatent, puis ils se transforment rapidement au voisinage de l'incidence principale I' sur la première surface et deviennent à centre blanc; ils se transforment de nouveau en passant par l'in-

---

([1]) A. Potier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVIII, p. 599; 1889.

cidence principale I'_1 sur la seconde surface et paraissent ensuite à centre noir jusqu'à l'incidence rasante.

Dans le premier intervalle (de $i' = 0$ à $i' = I'$), les minima ont lieu pour

$$\delta' = \delta + \beta' + \beta_1 = 2m\pi;$$

la condition est la même pour le second intervalle, avec la remarque que l'angle β' diffère alors très peu de $\pm\pi$; enfin dans le dernier intervalle, de I'_1 à 90°, on obtient encore les minima par la même condition, mais les angles β' et β_1 sont tous deux très voisins de $\pm\pi$.

Au passage de l'incidence I', l'angle β_1 est très petit et, dans tous les cas, sensiblement invariable.

Si l'on admet que les pertes de phase sont indépendantes de l'épaisseur de la lame, ce qui est vrai en dehors du cas des épaisseurs moindres qu'une demi-longueur d'onde, la variation d'épaisseur relative à un anneau d'ordre déterminé (δ' constant) est déterminée par la condition $d\delta + d\beta' = 0$. Remplaçant δ par sa valeur $\frac{4\pi}{\lambda} n' e \cos i'$, il en résulte

$$\frac{4\pi n'}{\lambda}(\cos i' \, de - e \sin i' \, di') + d\beta' = 0,$$

$$\cos i' \frac{de}{di'} = e \sin i' - \frac{\lambda}{4\pi n'} \frac{d\beta'}{di'}.$$

Pour les interférences d'ordre peu élevé, le premier terme $e \sin i'$ du second membre est très petit et le signe est défini par le terme suivant.

Si la réflexion sur la surface S, dans la couche mince, est *positive*, la valeur de β' est croissante au passage de l'incident I'. La variation de est négative pour les premiers anneaux, positive pour les anneaux d'un ordre élevé et nulle dans une région déterminée. En d'autres termes, les premiers anneaux *se contractent*, puisque l'épaisseur relative à chacun d'eux diminue; les anneaux éloignés *se dilatent* et l'un d'eux paraît stationnaire.

Si B′ est la valeur que prend la dérivée $\frac{d\beta'}{di'}$ pour l'incidence I′, l'épaisseur correspondant à l'anneau stationnaire est

$$e = \frac{\lambda B'}{4\pi n' \sin I'}.$$

L'ordre p de cet anneau, évalué un peu avant l'incidence I′, est

$$\frac{4\pi}{\lambda} n' e \cos I' = 2p\pi;$$

il en résulte

$$\operatorname{tang} I' = \frac{B'}{2p\pi},$$

$$(15) \qquad p = \frac{1}{2\pi} \frac{B'}{\operatorname{tang} I'}.$$

L'inverse a lieu si la réflexion est *négative*, car l'angle β′ diminue et la dérivée $\frac{d\beta'}{di'}$ est négative. Dans ce cas, les premiers anneaux *se dilatent* quand on passe par l'incidence I′.

On voit ainsi que le sens dans lequel se déforment les premiers anneaux, quand les rayons passent par l'incidence principale, permet de reconnaître très simplement le signe de la réflexion elliptique.

L'expérience est cependant délicate, car l'intensité du faisceau réfléchi est alors très faible et l'on doit éliminer absolument toute lumière polarisée dans le plan d'incidence; il est bon d'utiliser d'abord une lumière primitivement polarisée dans le plan perpendiculaire et d'observer en outre avec un analyseur.

Le calcul est le même pour l'incidence I'_1 sur la seconde surface. La déformation des anneaux se fait dans le même sens; la seule différence est que la tache centrale est devenue blanche dans l'intervalle des angles I′ et I'_1. C'est ainsi que Sir G. Airy (¹) a mis, pour la première fois, en

(¹) Sir G. Airy, *Phil. Mag.*, 3e série, t. I, p. 400; 1832.

évidence la polarisation elliptique sur le *diamant*, en constatant que les anneaux se contractent au passage de l'incidence principale.

Enfin, si les milieux extrêmes sont identiques, le phénomène reprend la même apparence quand on franchit l'incidence principale commune I'. Les incidences étant croissantes, le premier anneau noir marche vers la tache centrale ou bien cette tache se creuse et vient prendre la place du premier anneau primitif, suivant que la réflexion est positive ou négative. L'épaisseur relative à l'anneau stationnaire est alors

$$e = \frac{\lambda B'}{2\pi n' \sin I'},$$

c'est-à-dire moitié moindre que dans le cas précédent, et l'ordre de cet anneau est

$$(15') \qquad p = \frac{1}{\pi} \frac{B'}{\operatorname{tang} I'}.$$

10. D'après la théorie de Cauchy, la perte de phase β', au voisinage de l'incidence principale, peut s'exprimer, dans le cas actuel, par la relation

$$(16) \qquad \operatorname{tang} \beta' = \varepsilon' \sin i' \operatorname{tang}(i + i'),$$

où ε' désigne le coefficient d'ellipticité relatif à la réflexion dans le second milieu sur le premier, et i l'angle du rayon avec la normale dans le milieu supérieur ; cette expression paraît satisfaire à toutes les expériences. On en déduit

$$\frac{d\beta'}{\cos^2 \beta'} = \varepsilon' \left[\cos i' \operatorname{tang}(i + i')\, di' + \frac{\sin i'}{\cos^2(i + i')}(di + di')\right].$$

Si l'on tient compte des conditions

$$n \sin i = n' \sin i',$$
$$n \cos i\, di = n' \cos i'\, di',$$
$$di + di' = \left(1 + \frac{n' \cos i'}{n \cos i}\right) di = \frac{\sin(i + i')}{\sin i' \cos i}\, di,$$

on peut écrire

$$\frac{d\beta'}{\cos^2\beta'} = \varepsilon' \frac{\sin(i+i')}{\cos^2(i+i')\cos i}[\cos i \cos i' \cos(i+i') + 1]\, di',$$

ou, en divisant par le carré de l'équation (16),

$$\frac{d\beta'}{di'} = \frac{\sin^2\beta'}{\cos i \sin(i+i')} \frac{1}{\varepsilon' \sin^2 i'}[\cos i \cos i' \cos(i+i') - 1].$$

Pour l'incidence principale I', on a

$$i + i' = 90^\circ, \qquad \beta' = 90^\circ, \qquad \cos i = \sin i',$$

et il reste

$$\beta' = \frac{1}{\varepsilon' \sin^3 I'} = \frac{1}{\varepsilon'}\left[1 + \left(\frac{n'}{n}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}.$$

L'ordre de l'anneau stationnaire, quand les milieux extrêmes sont différents, est donc

$$(17) \qquad p = \frac{1}{2\pi\varepsilon'} \frac{1}{\sin^3 I' \operatorname{tang} I'}.$$

Le nombre p prend une des valeurs entières 0, 1, 2, 3, ... pour les anneaux de même espèce que la tache centrale, et des valeurs intermédiaires $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, ... pour les anneaux complémentaires.

On voit ainsi que, pour un même coefficient d'ellipticité, l'ordre de l'anneau stationnaire diminue à mesure que l'incidence principale I' augmente, c'est-à-dire que la longueur d'onde de la lumière elle-même diminue.

Comme, d'autre part, le coefficient d'ellipticité augmente généralement d'une manière notable avec la réfrangibilité, d'après les expériences de M. Cornu [1], les deux causes agissent dans le même sens.

Enfin, l'équation (17) permettrait de calculer le coeffi-

---

[1] A. Cornu, *Comptes rendus de l'Académie des Siences*, t. CVIII, p. 917 et 1211; 1889.

cient d'ellipticité par la seule détermination de l'anneau stationnaire, si cette observation comportait une exactitude suffisante.

11. J'ai institué une série d'expériences pour vérifier ces conséquences de la théorie.

Si la réflexion est *positive,* les premiers anneaux se contractent au passage de l'incidence principale, quand l'inclinaison est croissante, mais la déformation ne doit pas s'étendre au système tout entier.

Si la réflexion est *négative,* les premiers anneaux se dilatent très rapidement sous l'incidence principale, et une déformation analogue a lieu pour l'ensemble des anneaux.

Les anneaux étaient produits dans une lame d'air comprise entre la face hypoténuse d'un prisme isoscèle appuyée par des vis de pression sur une autre surface.

L'appareil étant placé sur une plate-forme mobile autour d'un axe vertical, on observe les anneaux avec une lunette à court foyer, située à une distance de 25^{cm} ou 30^{cm}; une fois la mise au point obtenue dans ces conditions, les anneaux restent toujours très nets, malgré les petits changements de leur position apparente sous des inclinaisons différentes. L'équipage de la lunette est, d'ailleurs, mobile autour de l'axe de la plate-forme; en éclairant l'appareil dans une direction déterminée, il est facile, par les mouvements dont on dispose, d'amener la lunette dans la direction des rayons réfléchis qui correspondent à l'incidence principale. La position des anneaux est rapportée soit à des taches qui existent souvent sur les surfaces, soit à un quadrillé tracé sur l'hypoténuse du prisme.

La lumière provient d'une fente située à quelques centimètres du prisme, sur laquelle on fait tomber un spectre pur. Elle est d'abord polarisée aussi rigoureusement que possible dans un plan vertical et l'oculaire de la

lunette est muni d'un nicol analyseur orienté de la même manière.

Pour observer la déformation des anneaux, qui a lieu dans l'intervalle de quelques degrés, il suffit alors de tourner la plate forme à la main.

L'expérience a été réalisée d'abord avec un beau *diamant blanc*. On reconnaît facilement que les premiers anneaux se contractent, que les plus éloignés se dilatent et que le système se déforme à peine dans une certaine région.

Pour la lumière rouge extrême, le second anneau noir reste sensiblement stationnaire. Dans la lumière verte, cet anneau paraît déjà subir une légère dilatation au passage de l'incidence principale et la dilatation n'est plus douteuse pour le bleu violet. L'influence de la couleur sur le phénomène est ainsi manifeste.

Comme on est alors au voisinage de la seconde incidence principale I'_1 et que la tache centrale est blanche dans l'intervalle des angles I' et I'_1, le second anneau noir correspond à $p = \frac{3}{2}$.

Si l'on prend pour le diamant l'indice $n = 2,425$ et que l'on fasse $n' = 1$, il en résulte $I' = 67^\circ 35'$; l'équation (17) donne alors

$$p = \frac{1}{2\pi\varepsilon'} \frac{1}{1,915} = \frac{1}{12,03\varepsilon'}.$$

Si l'on considère le second anneau noir comme étant stationnaire, on en déduit

$$\varepsilon' = \frac{2}{3} \frac{1}{12,03} = 0,056.$$

Cette valeur du coefficient d'ellipticité est notablement plus grande que celles qui ont été obtenues par M. Cornu (0,015 à 0,036), mais ce sont des quantités de même ordre, et la différence peut tenir soit à la difficulté du mode d'observation, soit même au choix de la pierre.

Avec un *diamant noir,* le point d'interférence stationnaire pour la couleur verte a paru situé entre le second anneau noir qui se contracte, et le troisième qui se dilate; si l'on prend le point intermédiaire, ou $p = 2$, il en résulte pour le coefficient d'ellipticité une valeur moindre

$$\varepsilon' = \frac{1}{24,06} = 0,041.$$

L'expérience a été réalisée encore avec un appareil dont le prisme était en *crown* et le plan en *flint,* les indices de ces deux substances pour la raie D étant respectivement 1,510 et 1,634. Au passage de la première incidence principale sur le *crown,* l'anneau stationnaire paraît être le dixième dans le rouge extrême du spectre, le huitième dans le vert et le sixième seulement dans le violet. L'observation était moins facile pour la seconde incidence principale, sur le *flint,* et l'anneau stationnaire parut être le septième.

Si l'on prend la moyenne $p = 9$ pour la réflexion de la lumière jaune sur le crown et $p = 7,5$ pour la même lumière sur le flint, il en résulte :

$$I' = 56°29', \quad p = 9, \quad \varepsilon' = 0,020,$$
$$I'_1 = 58°32', \quad p = 7,5, \quad \varepsilon'_1 = 0,021.$$

Ces valeurs des coefficients d'ellipticité sont de l'ordre de celles que l'on pouvait prévoir, d'après les expériences de M. Jamin.

Enfin, le plan de *flint* a été combiné avec un prisme du même verre. Au passage de l'incidence principale, le premier anneau noir se contracte alors pour se substituer à la tache centrale primitive, de sorte que le déplacement correspond à une diminution du retard optique d'une longueur d'onde entière. L'observation est moins facile parce que l'anneau stationnaire est d'un ordre plus élevé; c'est le douzième qui a paru sensiblement invariable.

Comme l'équation (17) doit alors être remplacée par

$$(17)' \qquad p = \frac{1}{\pi\varepsilon'} \frac{1}{\sin^3 I' \operatorname{tang} I'},$$

on en déduit pour le coefficient d'ellipticité une valeur un peu plus élevée

$$\varepsilon = 0,026.$$

La méthode ne comporterait une plus grande exactitude que si l'on prenait des précautions particulières pour écarter beaucoup les anneaux dans la région que l'on veut observer.

Cette propriété curieuse est un nouvel exemple des ressources précieuses que présente l'observation des anneaux colorés pour l'étude des phénomènes si délicats qui accompagnent la réflexion.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DU MICA;

PAR M. BOUTY.

On admet, depuis Faraday, que, si l'on remplace la lame d'air d'un condensateur plan par une lame isolante (diélectrique) solide ou liquide, la charge du condensateur se trouve multipliée par un coefficient spécifique $k > 1$, que l'on nomme *pouvoir inducteur spécifique* ou constante diélectrique et qui, d'après Maxwell, devrait être égal au carré de l'indice de réfraction.

Gaugain ayant établi que la charge d'un condensateur à lame diélectrique est, en général, fonction du temps, on a attribué la variation de charge à des causes perturbatrices plus ou moins bien définies (conductibilité, pénétration de l'électricité), et les expérimentateurs ont désormais cherché à s'en affranchir par l'usage de fréquentes

inversions de la différence de potentiel. Le plus souvent on s'est servi d'une bobine de Ruhmkorff, à interrupteur rapide; plus récemment on a eu recours aux oscillations électriques de Hertz.

Ces méthodes, fort ingénieuses, ont tantôt infirmé, tantôt vérifié, d'une manière plus ou moins grossière, la relation proposée par Maxwell. On peut leur reprocher d'être indirectes et de faire usage d'appareils ou de phénomènes dont la théorie est loin d'être complète. C'est pourquoi j'ai cru devoir reprendre à fond l'étude expérimentale des diélectriques par des méthodes nouvelles que j'ai cherché à mettre à l'abri de toute objection.

J'ai borné provisoirement mes recherches au mica muscovite, employé à la construction des étalons de capacité. A ma connaissance, cette monographie a été tentée deux fois, d'une manière d'ailleurs assez incomplète; d'abord par M. F. Kägi (1), puis par M. J. Klemencic (2), dont les conclusions, que je n'ai connues qu'après avoir terminé ces recherches, se rapprochent beaucoup plus des miennes et seront signalées en temps utile.

Dans un premier Mémoire (3), j'ai établi qu'un condensateur en mica bien construit ne livre passage, à la température ordinaire, à aucun courant permanent d'intensité appréciable aux procédés les plus délicats. Il en résulte qu'il n'y a ici ni conductibilité ni pénétration des charges (4).

---

(1) F. Kaegi, *Untersuchungen über das Verhalten des Glimmers als Condensatormedium* (Inaugural Dissertation. Zürich, 1882).

(2) I. Klemencic, *Ueber das Glimmer als Dielectricum* (*Sitzungsberichte der Kais. Akad. der Wissensch.*, t. XCVI, 2te 1887 Abth.; 1887).

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 846; *Journal de Physique*, 2e sér., t. IX, p. 288.

(4) D'après M. Klemencic, la résistance spécifique du mica serait au moins égale à 6.10^{21} fois celle du mercure, tandis que, d'après mes propres expériences (*loc. cit.*), cette résistance ne peut être inférieure à $4,2.10^{23}$ fois celle du mercure.

Le Mémoire actuel se divise en deux Parties :

Dans la première, j'ai étudié les courants de charge et de décharge de condensateurs étalons commerciaux de grande capacité;

Dans la seconde, j'ai opéré sur des lames de mica que j'ai armées moi-même. J'ai prouvé l'existence d'une constante diélectrique bien déterminée et à peu près invariable avec la température dans des limites où les résidus deviennent plusieurs centaines de fois plus forts. Cette constante se trouve plus de trois fois supérieure au carré de l'indice.

Comme corollaire de cette étude, j'ai indiqué de nouvelles règles de construction pour les condensateurs étalons.

CHAPITRE I.

ÉTUDE DES CONDENSATEURS ÉTALONS.

1. Pour étudier le résidu d'un condensateur, il est indispensable de se placer dans des conditions d'une extrême simplicité. Je supposerai :

1° Qu'un condensateur dont les deux armatures étaient en communication depuis un temps illimité est placé, à un moment donné, dans le circuit d'une pile impolarisable et que la résistance totale de la pile et du circuit métallique est négligeable ;

2° Qu'un condensateur chargé, pendant un temps illimité, par une pile constante, est fermé sur lui-même, à un moment donné, par un circuit métallique de résistance négligeable.

Je me propose de déterminer, dans les deux cas, la variation de la charge du condensateur à une époque arbitrairement choisie. Si, comme je l'ai établi, la lame diélectrique ne livre passage à aucun courant, toute l'électricité reçue par le condensateur pendant la charge, *quelque longue que puisse être la durée de celle-ci,* doit être restituée pendant la décharge, si le circuit du condensa-

teur est fermé pendant un temps suffisant. Dans les deux cas que j'ai étudiés, le *résidu total* doit avoir la même valeur.

2. Les méthodes que j'ai employées reviennent à mesurer de très petites charges emmagasinées dans un condensateur de grande capacité. Je me suis servi, pour cela, de l'électromètre capillaire de M. Lippmann. Après avoir bien mouillé le tube de l'électromètre dans toute l'étendue du champ de vision par l'oscillation de la colonne mercurielle, on décharge le condensateur sur l'électromètre et on observe sur l'échelle du micromètre la position finale du mercure. On vérifie sans peine que, dans les limites du champ de vision, le déplacement n du mercure est exactement proportionnel à la différence de potentiel initiale δy à laquelle se trouve chargé le condensateur, et l'on détermine le coefficient de proportionnalité [1], que l'on trouve invariable d'un jour à l'autre. Dans mes expériences, δy était toujours inférieur à $0^{da},015$; la précision des mesures, constante dans tout l'intervalle où j'ai opéré, peut être évaluée à $\frac{1}{50}$.

3. *Étude de la charge d'un condensateur.* — Soit A le condensateur étudié. La méthode comporte l'emploi d'un condensateur B auxiliaire, que l'on doit choisir le plus parfait possible au point de vue de l'isolement. Les condensateurs A et B sont disposés en cascade sur le circuit d'une pile impolarisable de force électromotrice E; je suppose d'abord le circuit ouvert en I; les deux armatures de B sont réunies par une dérivation m sans résistance (*fig.* 1). L'expérience se divise en trois phases :

1° Au temps 0 on ferme le circuit en I et le condensateur A se charge directement; les deux armatures de B demeurent au même potentiel.

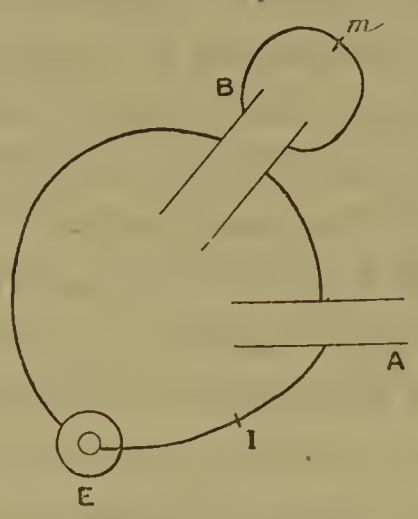
2° Au temps θ la dérivation m est supprimée et, pen-

---

[1] En évaluant δy en daniells, on avait $\delta y = 0,000267\, n$.

dant un temps t, A ne peut plus recevoir de charge supplémentaire que par l'intermédiaire de B. Soit C la capacité de A *considérée comme une fonction du temps,* X la différence de potentiel variable de ses armatures, y la diffé-

Fig. 1.



rence de potentiel des armatures de B. Nous supposons toujours y assez petit pour qu'on puisse faire abstraction des fuites d'électricité dont B pourrait être le siège, et aussi du résidu formé sur B. *Nous considérons donc la capacité de* B *comme invariable* et nous la prenons égale à 1. Dans ces conditions, on doit avoir à chaque instant

$$X + y = E, \tag{1}$$

$$d(CX) = dy; \tag{2}$$

d'où l'on tire

$$\delta C = \frac{C+1}{E-y}\, dy. \tag{3}$$

D'ailleurs, au degré d'approximation que comportent les mesures, et eu égard à la petitesse de y, on peut se borner à écrire

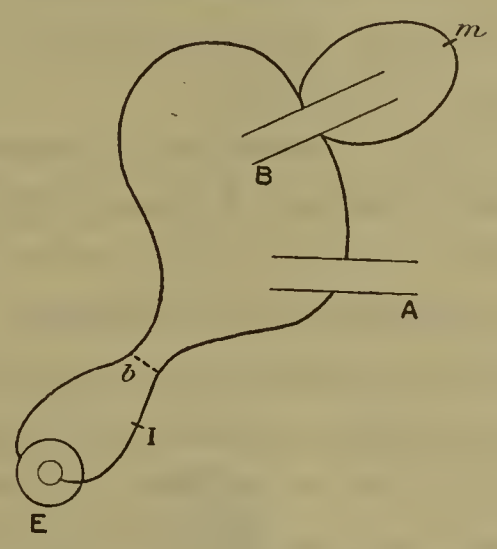
$$\delta C = \frac{C+1}{E}\, \delta y. \tag{3 bis}$$

et étendre cette formule à la durée entière t de cette seconde partie de l'expérience.

3° Au temps $\theta + t$ le circuit de la pile est de nouveau interrompu en I et l'on décharge B sur l'électromètre. On lit le déplacement n du mercure, on en conclut δy à l'aide du coefficient de proportionnalité ci-dessus déterminé et, par suite, δC ou, enfin, l'accroissement normal $E\delta C$ qu'aurait pris dans l'intervalle t la charge du condensateur A supposé seul dans le circuit de la pile E.

4. *Étude de la décharge.* — Le condensateur A est d'abord chargé pendant un temps très long; le condensateur B demeure fermé sur lui-même en m (*fig.* 2). On in-

Fig. 2.



terrompt le courant en I, et aussitôt, à un instant que nous prendrons pour origine, on ferme le circuit des condensateurs en B.

1° Pendant un temps θ, le condensateur A se décharge librement; les deux armatures de B demeurent au même potentiel.

2° Au bout du temps θ, la dérivation m est supprimée et le résidu rendu libre sur A se partage désormais entre les condensateurs A et B, proportionnellement à leurs capacités C et 1.

3° Au temps $t + \theta$, on sépare les deux condensateurs en b, et on décharge B sur l'électromètre. On lit le dépla-

cement n du mercure, on en conclut la différence de potentiel $\delta y'$ à laquelle se trouvait chargé B, ou sa charge $\delta y'$. On en déduit la charge totale $(1 + C)\,\delta y'$ rendue libre sur A entre θ et $\theta + t$. Il y a lieu de remarquer que, dans cette expérience, le condensateur B se trouve chargé non plus dans le même sens que A, comme dans les expériences du paragraphe précédent, mais en sens inverse [1].

5. *Pendule de torsion.* — Les durées t et θ que j'ai employées pour les expériences de charge ont varié de $0'',001$ à $4000''$. Au dessus de $5''$ et parfois même de $2''$, les interruptions et commutations nécessaires étaient effectuées à la main; mais, pour les petites durées, on a eu recours à un pendule de torsion qui les réalisait automatiquement à l'aide de contacts à mercure.

Ce pendule (*fig.* 3) construit à mon laboratoire par M. Conche, chef d'atelier, a pour organe essentiel une tige d'acier *ss* de $1^{m},20$ de long et de 5^{mm} de diamètre dont la torsion engendre les oscillations à utiliser. Cette tige est encastrée et soudée, par ses deux bouts, à la partie supérieure dans une pièce métallique O, portée par un fort bâti en chêne; à la partie inférieure dans une pièce semblable supportant un lourd cylindre de cuivre C, lesté de plomb. Le cylindre C présente inférieurement et suivant son axe, une petite cavité cylindrique dans laquelle s'engage une courte tige, de même diamètre, fixée au bâti de

---

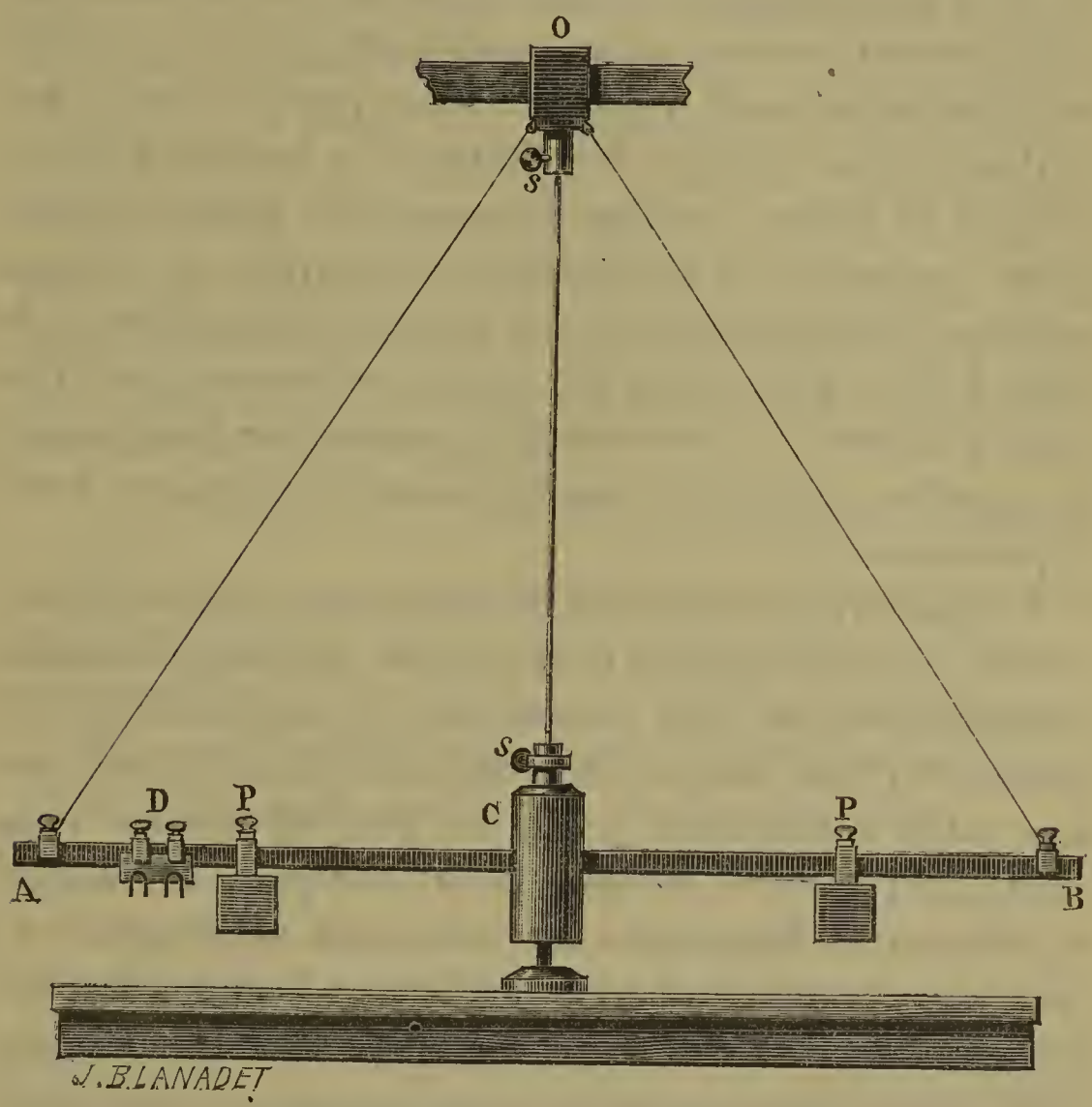
[1] On peut aussi supprimer le condensateur auxiliaire B; après avoir chargé A pendant un temps très long, on le ferme pendant le temps θ, on l'abandonne à lui-même pendant le temps t, enfin on le décharge sur l'électromètre. Si le condensateur A a pour capacité 1, les résultats obtenus sont directement comparables à ceux du paragraphe précédent; sinon il faut déterminer un nouveau coefficient de proportionnalité que l'on obtient d'ailleurs sans peine.

L'inconvénient de ce procédé simplifié, c'est que, le résidu continuant à se former sur B pendant l'observation de l'électromètre, la mesure n'aura de sens précis que pour des durées notablement supérieures à celle de cette observation qui exige 5^{s} à 10^{s}.

chêne de l'appareil ; l'axe d'oscillation du pendule est ainsi rendu parfaitement rigide.

La pièce oscillante du pendule est une forte règle de fer AB traversant le cylindre C, dans lequel elle est encastrée et soudée ; cette règle est posée de champ ; deux fils de fer,

Fig. 3.



modérément tendus, s'attachent, d'une part, aux extrémités de la règle, d'autre part, à un anneau embrassant la pince supérieure ; ils ont pour office d'assurer la planéité de l'oscillation.

Des couples de poids de plomb égaux P peuvent être fixés par des vis de pression sur la règle AB à des distances égales de l'axe et permettent de faire varier à volonté le moment d'inertie et, par suite, la durée de l'oscillation du pendule.

Les communications électriques sont établies par de gros fils de platine recourbés en ∩ parallèlement au plan de la règle AB et terminés en pointe à leurs extrémités. Chacun de ces fils est noyé, à sa partie supérieure, dans une lame de paraffine fixée par pression sur une lame d'ébonite qu'on déplace à volonté le long de la règle et que l'on voit en D. Il est indispensable que les pointes de platine soient parfaitement propres; il est nécessaire de les laver à l'alcool et de les frotter assez fréquemment au papier d'émeri fin.

Pour régler la durée des contacts, je me suis servi de couples de petites nacelles de porcelaine pouvant glisser l'une par rapport à l'autre dans la direction de leur axe commun (perpendiculaire à la position d'équilibre de la règle AB) et gouvernées par une vis micrométrique. Une seule glissière à vis permettait de manœuvrer deux couples de nacelles et d'établir tous les contacts nécessaires à mes expériences ([1]).

L'appareil, pris dans son ensemble, fonctionne régulièrement et se prêterait à la réalisation des diagrammes de commutation les plus compliqués; l'expérimentateur a devant lui tous les fils de communication disposés sur une table horizontale, ce qui est particulièrement commode, soit pour en vérifier l'état, soit pour en changer rapidement la disposition au cours des expériences. Le seul inconvénient (inhérent d'ailleurs à l'emploi des contacts à mercure), c'est que les pointes de platine, sillonnant le mercure des coupelles, développent en avant d'elles un bourrelet qui prolonge le contact un peu au delà de sa durée normale. On évalue empiriquement cette prolongation, qui peut atteindre jusqu'à trois millièmes de seconde,

---

([1]) L'appareil peut être complété par des coupe-circuits constitués par une tige d'ébonite fixée à la règle AB et qui culbute en passant des fils de communication convenablement disposés; on se dispense ainsi d'arrêter le pendule après sa première oscillation.

et on en tient compte ; finalement les durées peuvent être considérées comme connues à moins de un demi-millième de seconde près.

6. *Condensateurs.* — L'étude préliminaire des courants de charge (1) m'ayant montré la supériorité d'un microfarad en mica construit par M. Carpentier (n° 2985-10) j'ai choisi ce condensateur comme type ; c'est à ce microfarad et à ses subdivisions 0,1 ; 0,2 ; 0,2 ; 0,5 que se rapportent la plupart de mes mesures. J'ai étudié plus sommairement un microfarad en mica de L. Clark Muirhead (n° 823) et ses subdivisions 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4. Bien que ce condensateur soit nettement inférieur au microfarad Carpentier, son isolement est encore assez parfait pour que j'aie pu l'employer comme condensateur auxiliaire dans l'étude du premier.

7. *Comparaison des courants de charge et de décharge.*

Première loi. — *La charge absorbée entre θ et $\theta + t$ par un condensateur qui ne fuit pas et qui s'est longuement reposé* (2) *est identique au résidu rendu libre entre θ et $\theta + t$ sur le même condensateur, précédemment chargé pendant un temps indéfini et par la même pile.*

---

(1) *Journal de Physique*, 2e sér., t. IX, p. 288.

(2) L'expérience a établi qu'au degré d'approximation des mesures, le repos nécessaire à un condensateur entre deux expériences de charge (c'est-à-dire le temps pendant lequel il doit rester fermé sur lui-même en court circuit) est au moins de quinze fois la durée pendant laquelle le condensateur est resté chargé. Ainsi, après une charge de 4^m, il faudra un repos d'une heure, après une charge d'une heure, un repos jusqu'au lendemain.

Inversement, dans les expériences de décharge, il faut avoir chargé le condensateur pendant un temps au moins quinze fois plus long que le temps pendant lequel on veut observer le résidu. Si toutefois le condensateur a été chargé pendant très longtemps (une nuit entière, par exemple), et si l'on veut étudier les résidus à courte durée, on peut se borner, dans des expériences successives, à recharger à chaque fois le condensateur pendant une durée au moins double de celle de l'observation du dernier résidu.

Dans le Tableau suivant, n désigne la lecture faite à l'électromètre [expérience de décharge (¹)], les nombres *calculés* se rapportent à une formule empirique qui sera indiquée par la suite, et qui, représentant très fidèlement les expériences de charge, permettra de se rendre compte de l'exactitude de la loi ; ε est l'excès du calcul sur l'observation :

2 *éléments Daniell.*

	θ.	t.	n obs.	n calc.	ε.
	s	s			
1re *exp.*	5	30	50	52,7	+2,7
	90	90	22	23,0	+1,0
2e *exp.*	15	28	28	30,2	+2,2
	90	97	23	24,3	+1,3
	240	244	23,5	25,4	+1,9
3e *exp.*	15	22	28	25,7	—2,3
	90	135	31,2	30,7	—0,5
	300	305	28	25,9	—2,1
	660	602	25	23,7	—1,3
	1260	840	22	24,6	+2,6
4e *exp.*	10	33	40	41,1	+1,1
	75	75	21	22,6	+1,6
5e *exp.*	20	40	30	32,4	+2,4
	100	207	36,5	38,2	+1,7
	360	720	41,3	42,2	+0,9

Deuxième loi. — *La charge absorbée ou résiduelle est rigoureusement proportionnelle à la force électromotrice de la pile de charge.*

(¹) Décharge du microfarad sur l'électromètre. *Voir* la note de la p. 400.

1° *Forces électromotrices supérieures à* 1 *daniell* (1).

Nombre d'éléments.	θ.	t.	n obs.	n calc.	ε.
	s	s			
1.....	5	415	34	33,75	—0,25
2.....	5	115	45,25	45,62	+0,37
4.....	5	20	45,5	42,92	—2,58
6.....	5	10	45	42,96	—2,04
	15	30	47,75	47,40	—0,35
9.....	15	15	45	44,37	—0,63
12.....	15	10	44	42,90	—1,10
15.....	30	15	42,2	44,55	+2,35
20.....	50	10	26,2	28,03	+1,83
	35	10	36,2	37,57	+1,37
	30	10	41,5	42,42	+0,93

2° *Forces électromotrices inférieures à* 1 *daniell.*

$\theta = 5^s$, $t = 595^s$.

Fractions de daniell.	n obs.	n calc.	ε.
0,049.....	2,00	1,81	—0,19
0,139.....	6,00	5,18	—0,82
0,222.....	8,75	8,24	—0,49
0,333.....	12,15	12,36	—0,14
0,400.....	14	14,84	+0,84
0,500.....	18	18,55	+0,55
0,667.....	25	24,72	—0,28

Troisième loi. — *Les charges résiduelles au sein d'un même condensateur ne sont pas proportionnelles aux capacités.*

D'après la formule (3 *bis*) pour rendre comparables les observations relatives aux subdivisions 0,1; 0,2; 0,5 du condensateur principal A et à ce condensateur A tout entier (le condensateur auxiliaire B, de 1 microfarad, de-

(1) Dans une autre circonstance, cette proportionnalité a été vérifiée jusqu'à 60 daniells.

meurant toujours en entier dans le circuit), il faut multiplier les nombres n lus directement au micromètre par les facteurs $1 + C$ correspondants, c'est-à-dire respectivement par 1,1; 1,2; 1,5; 2. Dans les Tableaux suivants, les deux subdivisions 0, 2 du condensateur Carpentier sont distinguées par un indice.

Charge par 2 éléments Daniell.

1re *exp.* $\theta = 5^s$, $t = 175^s$.			2e *exp.* $\theta = 5^s$, $t = 355^s$.		
Subdivisions.	n.	$n(1+C)$.	Subdivisions.	n.	$n(1+C)$.
0,1.....	12	13,2	0,1.....	13,75	15,12
$0,2_1$....	22	26,4	$0,2_1$....	27,5	33
$0,2_2$....	27,5	33	$0,2_2$....	31,8	38,16
0,5.....	27	40,5	0,5.....	34	51
3e *exp.* $\theta = 5^s$, $t = 715^s$.			4e *exp.* $\theta = 0^s,00675^s$, $t = 0^s,063$.		
0,1.....	17,75	19,52	0,1.....	2,6	2,86
$0,2_1$....	33,3	39,96	$0,2_1$....	6,5	7,8
$0,2_2$....	37,0	44,40	$0,2_2$....	7,75	9,3
0,5.....	42,2	63,30	0,5.....	9	13,5

Il est impossible de n'être pas frappé du défaut de proportionnalité entre les nombres de la première et de la troisième colonne, et spécialement de l'inégalité des résidus des deux subdivisions 0, 2. De la moyenne d'un très grand nombre de mesures analogues aux précédentes, on déduit que les résidus des subdivisions du microfarad Carpentier sont respectivement proportionnelles aux nombres suivants :

Subdivisions du microfarad Carpentier.	Résidus.
0,1.....	0,104
$0,2_1$.....	0,220
$0,2_2$.....	0,301
0,5.....	0,375
Total. 1,0	1,000

Pour le condensateur L. Clark Muirhead (tout au moins pour des durées inférieures à 120^s), on a de même :

Subdivisions du microfarad L.-Clark.	Résidus.
0,1	0,088
0,2	0,173
0,3	0,363
0,4	0,376
1,0	1,000

Du défaut de proportionnalité que nous venons de constater, il résulte que *les subdivisions d'un condensateur commercial en mica ne peuvent, en général, être considérées comme proportionnelles à leurs valeurs nominales que pour une seule durée de charge ou de décharge.*

Quatrième Loi. — *Le résidu d'un condensateur qui ne fuit pas est égal à la somme des résidus de ses subdivisions.*

Première expérience.

Charge par 2 éléments Gouy ; $\theta = 5^s$, $t = 60^s$.

Subdivisions du microfarad Carpentier.	n.	$n(1+C)$.		
0,1	9,25	10,17	S = 97,54	Moyenne 97,77
$0,2_1$	18,00	21.60		
$0,2_2$	24,50	29,40		
0,5	24,25	36,37		
1,0	49,00	98,00		

Deuxième expérience.

Charge par 2 éléments Daniell, $\theta = 0^s,00675$, $t = 0^s,063$.

0,1	2,6	2,86	S = 33,46	Moyenne 32,48
$0,2_1$	6,5	7,8		
$0,2_2$	7,75	9,3		
0,5	9	13,5		
1,0	15,75	31,5		

La vérification de cette loi établit que dans les condensateurs commerciaux la réaction des charges d'une subdivision sur les charges d'une autre subdivision est toujours négligeable.

8. *Expression empirique du résidu.* — Les résidus entre θ et $\theta + t$ du microfarad Carpentier et de ses subdivisions, pour toutes les valeurs des variables, à partir de $0^s,001$, sont suffisamment bien représentés par une formule unique, à laquelle il ne faut d'ailleurs attribuer qu'une valeur purement empirique

$$(4) \qquad [R]_\theta^{\theta+t} = A[(t+\theta)^c - \theta^c].$$

L'exposant c a pour valeur 0,09 ; le coefficient A change d'une subdivision du condensateur à une autre et n'est pas proportionnel à la capacité (3e loi).

En prenant pour unité de temps le millième de seconde, et pour unité de charge du microfarad celle qui correspond à une déviation de une unité de l'échelle de mon micromètre, j'ai trouvé pour le microfarad entier les valeurs concordantes de A, $A = 40$ pour un élément Gouy, $A = 32$ pour un élément Daniell. Le rapport 1,25 de ces deux nombres est très sensiblement égal au rapport $\frac{1,39}{1,117} = 1,244$ des forces électromotrices des deux éléments.

1° *Expériences à longue durée.*

Charge par un élément Gouy.

θ.	t.	n observé.	n calculé.	ε.
5.....	5s	6	6,32	— 0,32
5.....	10	10	9,72	— 0,28
5.....	15	11,67	12,20	+ 0,53
5.....	30	17,75	17,24	— 0,51
5.....	60	23,50	23,12	— 0,38
5.....	120	30,25	29,72	— 0,47
5.....	240	36,00	36,88	+ 0,88

θ.	t.	n observé.	n calculé.	ε.
5s.....	480s	44,25	44,64	+ 0,39
120.....	120	9	7,40	— 1,60
360.....	360	8	8,12	+ 0,12
840.....	840	9,5	8,88	— 0,62
1860.....	1860	9,5	9,44	— 0,07
3840.....	1860	6,25	5,64	— 0,59

Charge par 2 éléments Daniell.

5.....	115	46	45,62	— 0,38
15.....	10	7,5	7,15	— 0,35
15.....	15	10,3	9,86	— 0,44
15.....	30	15,0	15,80	+ 0,80
15.....	45	19,5	20,20	+ 0,70
15.....	285	47,0	47,06	+ 0,06
60.....	120	18.0	17,91	— 0,09
60.....	300	29,5	30.11	+ 0,61
60.....	600	40.5	41,50	+ 1,00

2° *Expériences pendulaires à très courte durée.*

Charge par 2 éléments Daniell.
Durée d'oscillation 4s,63.

θ.	t.	n observé.	n calculé.	ε.
0s,128	0s,200	6	4,67	— 1,33
»	0,135	7,5	6,14	— 1,36
»	0,103	9	7,36	— 1,64
»	0,070	10	9,09	— 0,91
»	0,0532	12	10,69	— 1,31
»	0,0374	14	12,74	— 1,26
»	0,0293	15,5	14,21	— 1,29
»	0,0211	17	16,19	— 0,81
»	0,0171	18,5	17,54	— 0,96
»	0,0130	19,5	19,26	— 0,24
»	0,0110	20	20,35	+ 0,35
»	0,0089	22,5	21,64	— 0,86
»	0,0069	25	24,36	— 0,64
»	0,0051	27	25,34	— 1,67

Durée d'oscillation 1s,462

θ.	t.	n observé.	n calculé.	ε.
s	s			
0,0461.....	0,0477	6	5,70	— 0,30
»	0,0181	9	10,01	— 1,01
»	0,0067	15	15,49	— 0,40
»	0,0044	20	17,92	3,08
»	0,0036	18, 5	19,13	— 0,63

Durée d'oscillation 1s,84.

0,0172.....	0,0147	7	5,63	— 1,37
»	0,0049	11	10,69	— 0,31

De l'ensemble de ces expériences, il résulte que le résidu total entre θ et t, inaccessible à toute mesure directe, a pour expression empirique

$$R = A t^{c}, \tag{5}$$

Le résidu ainsi calculé, comparé à la charge principale, n'en est jamais qu'une fraction assez petite qu'il nous reste à déterminer.

A cet effet, on charge le microfarad étudié A pendant un temps très long, à une différence de potentiel connue $\delta y = 0^{da},005$ par exemple, et on le décharge directement sur l'électromètre. D'après la première loi, si l'observation de l'équilibre a lieu au bout de 25 secondes par exemple, la déviation n, lue sur l'électromètre, mesurera (à l'aide des mêmes unités arbitraires qui ont servi jusqu'ici à exprimer le résidu) la charge prise par le microfarad longtemps reposé, puis chargé pendant 25 secondes. Si l'on en retranche la valeur du résidu calculé par la formule (5) pour la même différence de potentiel δy, et pour une durée de 25 secondes, on aura rapporté fictivement la charge à une durée nulle, et on pourra la rapporter de même à une durée t quelconque.

J'ai pris pour unité la charge acquise par le microfarad

au bout de 1 seconde, et c'est à cette unité que j'ai définitivement comparé les résidus R.

En prenant pour unité de temps la seconde, j'ai trouvé pour le coefficient A la valeur 0,0336 :

$$R = 0{,}0336\, t^{0{,}09}.$$

De cette formule on déduit le Tableau suivant :

t.	R.
s	
0	0,0180
0,001	0,0222
0,01	0,0273
1	0,0336
10	0,0412
100	0,0507
1000	0,0624

En général, quand la durée de charge est multipliée par 1000, le résidu se trouve multiplié seulement par 1,862. La charge M_0 rapportée fictivement à une durée de charge nulle est les 0,966 de la charge totale (1) au bout de 1 seconde.

9. *Effet de la résistance du circuit.* — Les formules relatives au résidu ne sont applicables aux courtes durées qu'à la condition expresse d'employer comme pile de charge une pile impolarisable de résistance très faible, et d'opérer toujours en court circuit.

---

(1) Dans son Mémoire, M. Klemencic se borne à annoncer que la décharge d'un condensateur en mica (de Max Rafael, de Breslau), mesurée au bout de $0^s,007$ à l'aide d'un galvanomètre, s'accroît de 1,8 pour 100 quand la durée de charge varie de $0^s,002$ à 1200^s.

Dans les mêmes limites de durée, la formule ci-dessus donne une variation de la charge *totale* du microfarad Carpentier égale à 4,44 pour 100; mais il faut remarquer que, pendant la durée d'oscillation du galvanomètre employé par M. Klemencic, il n'a pu s'écouler qu'une portion assez faible du résidu total. La quantité d'électricité qui s'écoule ainsi dépend à la fois de la qualité du condensateur, des constantes du circuit et du galvanomètre.

Si l'on introduit dans le circuit de deux grands éléments Daniell une résistance métallique un peu considérable, on obtient pour les résidus $[R]_{\theta}^{\theta+t}$ des nombres trop forts, et cette circonstance se présente pour des valeurs de la résistance d'autant plus petites que θ est lui-même plus court. Voici un exemple de cette variation :

$\theta = 0^s,033.$

Résistance en ohms.	n	
0	9,5	valeur normale.
1000	10	
5500	10	
6000	11	
6500	12	
7000	14	
7500	20	
8000	25	
8500	30	
10000	44,5	

Une résistance de 6000 ohms est donc excessive pour $\theta = 0^s033$; j'ai trouvé de même qu'une résistance de 4000 ohms est excessive pour $\theta = 0^s,00255$, une résistance de 2000 ohms pour $\theta = 0^s,0179$; avec une durée θ de l'ordre du millième de seconde, on a observé, pour une résistance nulle, une déviation électrométrique égale à 15 (valeur normale), et pour 500 ohms une déviation qui amenait le mercure hors du champ.

En employant deux petits éléments Gouy (étalons Gouy ordinaires), dont la résistance est assez considérable, on n'a pu obtenir aucune mesure acceptable pour des valeurs de θ inférieures à $\frac{1}{30}$ de seconde.

Il suit de là que l'on doit absolument proscrire l'emploi des condensateurs étalons avec de courtes durées de charge et des circuits résistants. *Les mesures obtenues*

dans de telles conditions peuvent être dénuées de toute signification physique (¹).

CHAPITRE II.

CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DU MICA.

En opérant sur des condensateurs de bonne construction, je viens d'établir que la capacité de ces étalons varie peu avec la durée de charge, même quand on réduit celle-ci à $\frac{1}{500}$ de seconde par exemple. J'ai d'ailleurs indiqué une formule empirique qui permet de calculer ces variations ou résidus à l'aide de deux observations sur chacune des capacités à utiliser.

M. Carpentier, ayant bien voulu mettre à ma disposition les lames de mica qu'il emploie, j'ai entrepris l'étude directe de ces lames, afin de rechercher, s'il est possible,

---

(¹) Soit un condensateur C de capacité invariable, relié à une pile impolarisable de force électromotrice E par une résistance R dénuée de self-induction.

La charge x du condensateur au bout du temps t est

$$x = \mathrm{CE}\left(1 - e^{-\frac{t}{\mathrm{CR}}}\right).$$

Faisons C égal à un microfarad et cherchons le temps t au bout duquel la charge est complète à 0,0001 près, c'est-à-dire le temps au bout duquel

$$e^{-\frac{t}{\mathrm{CR}}} = 0{,}0001.$$

En prenant la résistance R égale à n ohms, et exprimant R et C en unités absolues, on trouve aisément

$$t = 0{,}000092\, n. \tag{6}$$

Ainsi, pour obtenir des résultats corrects à 0,0001 près au bout de $0^s{,}001$, il ne faut pas que n soit notablement supérieur à 100; mais on pourrait faire $n = 1000$, si, au lieu de un microfarad, on voulait charger seulement un dixième de microfarad.

Les résidus, dans nos expériences, étant mesurés à 0,0001 près de la charge totale, la formule (6) est directement applicable. Ses résultats concordent avec ceux qui ont été trouvés directement.

de caractériser complètement leurs propriétés diélectriques à l'aide d'un ou de plusieurs coefficients. Je n'ai pas admis *a priori* l'existence d'une constante diélectrique; j'ai armé des lames de mica de diverses épaisseurs prises dans un même paquet et parfois extraites par clivage d'une même lame épaisse, et j'ai soumis chacune d'elles à une étude analogue à celle des condensateurs étalons, à l'aide des mêmes appareils et par des méthodes aussi voisines que possible de celles que j'avais employées précédemment.

1. *Méthodes de mesure.* — Ce qui distingue les expériences actuelles, c'est la petitesse de la capacité C par rapport à la capacité du microfarad auxiliaire B, que nous prendrons toujours pour unité.

Nous disposons la lame et le condensateur en cascade sur le circuit d'une pile constante, de force électromotrice E, et nous fermons le circuit pendant un temps t. Soit alors X la différence de potentiel des armatures de la lame, y, celle des armatures du microfarad, on a

$$X + y = E, \tag{1}$$

$$CX = y, \tag{2}$$

d'où

$$C = \frac{y}{E - y}. \tag{3}$$

C étant très petit par rapport à l'unité, y est très petit par rapport à E; au degré d'approximation des expériences, on peut, en général, remplacer (3) par

$$C = \frac{y}{E}. \tag{3 bis}$$

Pour mesurer C, il suffit donc de décharger le microfarad sur l'électromètre. On lit le déplacement n du mercure, et, par le coefficient de proportionnalité, on en conclut la valeur de la différence de potentiel y, et par suite C.

2. *Mesure de la constante diélectrique.* — L'étude des étalons a établi que la variation de capacité entre $0^s,01$ et 1^s ne dépasse pas en moyenne [1] les

$$0,0336 - 0,0273 = 0,0063$$

de la capacité évaluée au bout de 1^s; il y avait donc lieu de chercher si, dans les mêmes limites et au même degré d'approximation, on peut attribuer au mica une constante diélectrique invariable, c'est-à-dire s'il est possible de représenter la capacité de lames de surface utile S et d'épaisseur e quelconque par la formule

$$C = \frac{kS}{4\pi e}, \tag{4}$$

avec une valeur constante de k. L'épaisseur des lames étudiées était toujours inférieure à $0^{cm},01$, leur surface supérieure à 50^{cq}, par suite, $\frac{S}{e}$ supérieur à 5000; dans ces conditions, il est inutile de recourir à l'artifice de l'anneau de garde, et l'on a le droit d'appliquer la formule (4) en prenant pour S la totalité de la surface armée.

La mesure de e était réalisée au sphéromètre en ayant soin d'interposer entre la pointe et le mica une petite lame de verre à faces parallèles; j'effectuais sur chaque lame huit lectures relatives à différents points; toutes les lames pour lesquelles les huit lectures n'étaient pas suffisamment concordantes étaient rejetées.

Les lames conservées sont argentées par le procédé Martin; on enlève l'argent sur les bords à l'aide d'acide azotique et, par des lavages et des dessiccations répétées, on débarrasse le plus possible la surface mise à nu de toute trace d'électrolytes. Enfin on vernit les bords à la gomme laque et l'on dessèche à 140°.

---

[1] *Voir* le Tableau de la p. 411.

J'ai d'abord constaté, conformément aux prévisions, que, pour une même lame et pour toutes les durées de fermeture de $0^s,1$ à 1^s, on obtient une déviation identique de l'électromètre. Par exemple, pour une lame dont l'épaisseur était de $50^\mu,75$ et la surface armée de $66^{cq},41$ chargée par un élément Daniell, cette déviation avait pour valeur moyenne $n = 32,33$, d'où l'on déduit pour la capacité de cette lame, évaluée en microfarads, $0^{mf},00917$, ou, en valeur électrostatique,

$$C = 0,00917 . 10^{-16} . 9 . 10^{20} = 8,253 . 10^3;$$

on a donc, d'après la formule (4),

$$k = \frac{4\pi Ce}{S} = \frac{12,566 . 8,253 . 10^3 . 0,0050,75}{66,41} = 7,91.$$

Des mesures analogues réalisées sur des lames d'épaisseur variant de $14^\mu,75$ à 89^μ ont donné :

S.	e.	k.
cq	μ	
49,50	14,75	7,91
65,34	29,09	8,00
65,11	34,88	
66,41	50,75	7,91
64,15	89,00	8,09
Moyenne		7,98

Le mica auquel se rapportent ces mesures est une *muscovite* parfaitement incolore et transparente fournie par M. Carpentier. Dans une direction normale aux plans de clivage, *ce mica possède une constante diélectrique bien déterminée* pour laquelle nous adopterons le nombre 8 (¹).

(¹) J'ai retrouvé le même nombre pour des lames extraites par clivage d'une lame très belle, d'origine inconnue, appartenant depuis longtemps à mon laboratoire.

En opérant sur deux belles lames de $0^m,20$ de côté et d'épaisseurs relativement égales à $50^\mu,8$ et à 108^μ, M. Klemencic a trouvé $k = 6,64$. Ces lames reposaient sur une plaque de fer recouverte elle-même d'une

On remarquera que ce nombre est plus de trois fois supérieur au carré de l'indice moyen du mica, et que, d'après ce qui précède, la constante diélectrique du mica, évaluée ici pour une durée de $\frac{1}{10}$ de seconde environ, ne diminuerait que de moins du $\frac{1}{30}$ de sa valeur, si on la rapportait fictivement à une durée nulle.

3. *Application à la construction des étalons.* — Les lames de mica employées à la construction des étalons sont armées de feuilles d'étain que l'on fait adhérer sur leurs deux faces par une couche mince de vernis à la gomme laque. En opérant ainsi dans mes premiers essais, je me suis aperçu qu'il était impossible d'arriver à des valeurs concordantes de la constante diélectrique; la capacité paraissait parfois presque indépendante de l'épaisseur, et la constante k calculée était d'autant plus grande que l'épaisseur était elle-même plus considérable. Ainsi, pour quatre lames de surfaces à peu près égales et d'épaisseur variant de $77^{\mu},25$ à $43^{\mu},85$, j'ai trouvé :

Charge par 4 éléments Daniell.

Numéro.	Épaisseur.	Déviation n.	k.
	μ		
1.....	77,25	20,5	2,43
2.....	64,35	22	2,13
3.....	52,7	22	1,74
4.....	43,85	24	1,58

Au reste les lames ainsi préparées augmentent de capacité quand on les charge de poids ou qu'on les serre dans une presse à vis. Sous une charge de 32^{kg} la capacité de la lame 3 s'est trouvée multipliée par 1,57; délestée, la même lame a conservé une capacité égale à 1,41 fois sa capacité primitive. Un faisceau de 25 lames superposées fortement, serré à la presse, a augmenté de capacité dans un rapport

---

couche de cuivre électrolytique amalgamé. La seconde armature était constituée par du mercure pur à l'intérieur d'un anneau de fer amalgamé.

égal à 1,9. Aucun de ces effets ne s'observe sur les lames argentées.

Il est aisé de se rendre compte, *a posteriori*, de cette différence de propriétés. L'argenture est directement et parfaitement adhérente : l'étain, après la dessiccation à 140°, n'adhère pas au mica, mais bien à des granules de gomme laque, laissant entre eux une couche d'air irrégulière. S'il y a, en outre, des soufflures, c'est-à-dire des portions sans adhérence, la pression les fera disparaître ou du moins les diminuera, et l'on doit s'attendre à une forte augmentation temporaire et à une certaine augmentation permanente de la capacité; mais les granules de gomme laque résistent à la compression, et les armatures demeurent à une distance sensible du mica. Admettons, pour chacune des couches d'air, une épaisseur moyenne de 5^{μ} seulement; puisque la constante diélectrique du mica est 8, l'ensemble des deux couches équivaut électriquement à une épaisseur 80^{μ} de mica, et sa présence suffira à réduire au tiers la constante diélectrique apparente d'une lame de mica d'épaisseur égale à 40^{μ}.

Pour justifier pleinement ces conclusions, j'ai fait les expériences suivantes :

1° On prépare un cadre en paraffine; on y colle une lame de mica que l'on fait adhérer sur les bords en passant un fer chaud sur la face opposée. On obtient ainsi une petite cuve à fond de mica que l'on fait flotter sur du mercure bien sec et que l'on remplit de mercure; en d'autres termes, on réalise un condensateur en mica à armatures de mercure et sans interposition d'air [1].

Voici les résultats :

---

[1] Malheureusement il est impossible de dessécher directement un tel système à 140°, et il peut subsister des traces d'électrolytes produisant de grands résidus : les mesures seront donc moins concordantes qu'avec les lames argentées.

S.	e.	k.
cq	μ	
42,03	64,06	9,93
43,10	50,75	8,53
52,75	48,37	7,97
43,52	41,87	7,28
Moyenne		8,43

La valeur moyenne ainsi obtenue pour k se confond, à $\frac{1}{16}$ près, avec la valeur vraie de la constante diélectrique.

2° On peut aussi conserver les armatures d'étain et rétablir la continuité entre l'étain et le mica par un liquide faiblement électrolytique, qui se comportera ici comme un conducteur parfait.

La lame n° 3 de l'avant-dernier Tableau a été soigneusement débarrassée de toute trace de vernis, armée de deux feuilles d'étain simplement posées à sa surface, et serrée le plus fortement possible dans une presse à vis, avec ou sans interposition d'une goutte de liquide entre l'étain et chaque face de la lame. Voici les valeurs de k obtenues *pour une durée très courte :*

	k.
Pas de liquide	2,32
Eau distillée	7,88
On dessèche à 140°	2,27
Alcool absolu	8,24
On dessèche à 140°	2,16

La moyenne des valeurs de k avec interposition d'électrolyte est 8,06 et, sans interposition, 2,25 (1). La démonstration est complète.

(1) Cette expérience réussit même avec interposition de vernis à la gomme laque frais. Si l'on interpose une dissolution franchement électrolytique, du sulfate de soude par exemple, il est impossible de garantir absolument les bords de la lame et celle-ci acquiert une conductibilité superficielle trop grande pour qu'une mesure de capacité soit possible. Toutefois, si l'on dessèche à 140°, l'étain demeure collé au mica

Il faut conclure de là que, dans la construction des étalons de capacité montés à l'étain, on emploie beaucoup plus de mica qu'il n'est nécessaire, ce qui augmente, sans profit pour leurs qualités électriques, leur prix de revient, leur volume et leur poids.

4. *Étude des résidus.* — L'étude des résidus peut être réalisée, pour une lame unique, par les méthodes qui ont été appliquées aux condensateurs étalons (p. 397 à 400); mais les quantités d'électricité à mesurer étant, en général, de l'ordre du $\frac{1}{100}$ de celles auxquelles on avait affaire précédemment, il sera nécessaire de multiplier le nombre des éléments de charge. Dès lors les expériences deviennent très délicates par l'importance relative des charges parasites qui peuvent se développer sur le microfarad auxiliaire en vertu, soit de résidus antérieurs, soit de fuites même très minimes ayant pour siège les commutateurs et interrupteurs.

Pour apporter dans cette étude la clarté désirable, je rappellerai d'abord l'une des lois établies pour les condensateurs étalons : *Dans un condensateur qui ne fuit pas, et qui s'est longtemps reposé, la charge absorbée entre* θ *et* $\theta + t$ *est identique au résidu rendu libre entre* θ *et* $\theta + t$ *sur le même condensateur précédemment chargé pendant un temps indéfini, à l'aide de la même pile.*

Nous supposerons que l'on a affaire à une lame A récemment préparée, non encore vernie et imparfaitement desséchée. Le courant de charge C entre θ et $\theta + t$, pour des valeurs de θ supérieures à quelques secondes, est presque uniforme, c'est-à-dire que la charge recueillie par le condensateur auxiliaire B est presque proportionnelle à t.

De plus, le courant de décharge D, entre θ et $\theta + t$, transporte une quantité d'électricité qui, bien que consi-

---

par des granules de sulfate de soude anhydre non conducteur, et la lame jouit, aux premiers instants, de propriétés identiques à celles des lames ordinaires montées à l'étain, vernies et séchées à 140°.

dérable pour un résidu, se montre toujours très inférieure à la précédente, par exemple de deux à dix fois plus faible. A ces caractères et principalement *à l'inégalité des courants de charge et de décharge,* on doit juger que les bords de la lame A sont le siège d'une fuite continue d'électricité, que la couche superficielle du mica est conductrice à la manière des électrolytes.

Tout ce qui modifie l'état de la couche superficielle modifie aussi le courant de charge C et, à un moindre degré, le courant de décharge D.

A mesure que la dessiccation de la lame A fait des progrès, C diminue rapidement, D plus lentement, et tous deux se rapprochent de l'égalité (¹). L'égalité approchée de C et de D, se maintient d'ailleurs, pour une même lame, dans des limites où le résidu, devenu très faible, peut encore varier au moins du simple au double.

Quand cette égalité est obtenue, on peut être certain que la formule empirique

$$(5) \qquad [R]_{\theta}^{\theta+t} = A[(t+\theta)^c - \theta^c],$$

établie, p. 408, pour le résidu des condensateurs étalons, est applicable avec des valeurs variables de A et, en général, avec $c = 0{,}09$.

En voici trois exemples (²).

(¹) Des lavages répétés à l'eau et à l'alcool, l'application d'une température de 140° à 180°, maintenue pendant une durée de un à trois quarts d'heure, permettent d'amener la surface du mica à l'état désirable; une chauffe trop longue suivie d'un refroidissement lent dans l'étuve communique de nouveau au mica une certaine conductibilité superficielle qu'un simple lavage à l'alcool, suivi d'une courte dessiccation, à 140°, suffit en général à faire disparaître. L'application d'une couche de vernis sur les bords de la lame a pour effet principal de soustraire la surface du mica aux influences atmosphériques et de la conserver dans un état désormais invariable.

(²) Expériences par décharge directe de la lame sur l'électromètre.

Charge par 10 éléments Daniell.

Lame I; capacité $0^{mf},0087$.

θ.	$t+\theta$.	n obs.	n calc.	ε.
2s.....	5s	2,2	2,06	—0,14
2.....	10	4,2	3,85	—0,35
2.....	30	7,6	7,03	—0,57
2.....	60	9,5	9,46	—0,04
2.....	120	12,2	12,18	—0,02
2.....	300	16,6	16,60	0,00

Lame II; capacité $0^{mf},0161$.

θ.	$t+\theta$.	n obs.	n calc.	ε.
2s.....	5	4,5	4,70	+0,20
2.....	8	7,75	7,18	—0,57
2.....	15	11,2	10,81	—0,39
2.....	30	15,0	15,00	0,00
2.....	60	18,0	18,90	+0,90
2.....	120	24,5	24,22	—0,28
2.....	300	29,5	30,90	+1,40
2.....	600	36	36,53	+0,53
2.....	1380	45	43,53	—1,47

Lame III; capacité $0^{m},0104$.

θ.	$t+\theta$.	n obs.	n calc.	ε.
2s.....	5s	7,00	6,89	—0,13
2.....	15	15,00	15,84	+0,84
2.....	30	20,00	21,98	+1,98
2.....	60	27,30	29,00	+1,70
2.....	120	35,50	35,50	0,00
2.....	300	45,00	45,37	+0,37

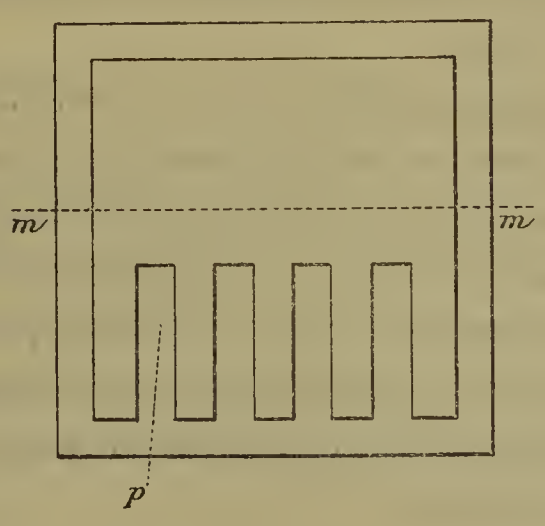
Le résidu proportionnel des lames I et II, évalué entre 2^s et 300^s est à peu près le $\frac{1}{53}$ de la charge principale. Entre les mêmes limites le résidu proportionnel de III est le $\frac{1}{22}$ de la charge.

Certainement aucune des trois lames, au moment des mesures, n'avait été amenée à son minimum de résidu. Ainsi la lame I, à une phase antérieure de sa préparation, avait offert (de 2^s à 300^s) un résidu de $\frac{1}{80}$ seulement et, par des tâtonnements répétés, on arrive le plus souvent à des résultats du même ordre. Toutefois, aucun caractère *certain* ne garantit que le résidu que l'on observe est bien le plus petit possible, et je n'ai pu fixer à cet égard aucun coefficient définitif.

5. *Origine du résidu.* — D'après la manière dont on réduit les résidus, *par des opérations qui n'intéressent que les bords libres des condensateurs,* on pourrait penser que le résidu, à toutes ses phases, est aussi purement superficiel; qu'il a pour unique origine la présence de matières électrolytiques étrangères dans la couche la plus extérieure du mica. Les expériences suivantes ne paraissent guère compatibles avec cette hypothèse.

a. Une lame de mica est amenée par tâtonnements à un minimum relatif de résidu dont on détermine la valeur proportionnelle. On enlève ensuite l'argenture par places, comme l'indique la *fig.* 4, ce qui a pour double effet de

Fig. 4.



diminuer la capacité et d'augmenter l'importance relative des bords; le résidu proportionnel reste du même ordre.

D'un coup de ciseau on sépare la lame en deux suivant *mm* et chacune des deux lames, après enlèvement de l'argenture le long de *mm*, peut encore être ramenée à un résidu du même ordre. On peut fendre la seconde lame suivant les lignes *p* sans modifier le résultat.

b. Nous savons que la capacité de lames de mica montées à l'étain est de 3 à 5 fois plus faible que celle des mêmes lames argentées et croît dans un rapport considérable avec la pression. Une lame de mica étamée peut être amenée à un minimum relatif de résidu dont la valeur proportionnelle de $2''$ à $300''$ est voisine de $\frac{1}{80}$, comme pour les lames argentées. La grandeur absolue de ce résidu varie par la pression à peu près comme la capacité, c'est-à-dire que sa valeur relative ne change guère.

c. M. Carpentier avait préparé, sur ma demande, un condensateur construit d'après les mêmes règles que ses étalons; mais chacune des lames de mica employées directement pour ceux-ci avait été coupée en quatre, de sorte qu'à surface égale l'étendue des bords se trouvait multipliée par 2. Le résidu de ce condensateur (1) de $2''$ à $300''$ est de $\frac{1}{60}$ tandis que, pour les diverses subdivisions de l'étalon étudié ci-dessus, ce résidu variait de $\frac{1}{33}$ (subdivision $0,2_2$) à $\frac{1}{65}$ (subdivision $0,5$) et qu'il est de $\frac{1}{49}$ pour le microfarad entier.

Il est donc vraisemblable que les très faibles résidus appartiennent, au moins partiellement, à la masse du mica, et constituent *une sorte d'élasticité électrique résiduelle*, comme je l'ai indiqué dans un Mémoire antérieur (2).

6. *Effet de la température*. — Il était particulièrement intéressant de savoir ce que deviennent la constante diélectrique et le résidu quand on fait varier la température dans des limites très larges.

---

(1) Capacité $0^{mf},13$.

(2) *Journal de Physique*, 2e série, t. IX.

La lame à étudier est supportée par des cales en porcelaine, dans une petite étuve en cuivre de Wiesnegg, à doubles parois, chauffée par deux forts becs Bunsen et munie d'un régulateur. Un thermomètre de Baudin en verre recuit, dont le réservoir est au niveau de la lame, indique la température, qui peut être maintenue sensiblement fixe à un point quelconque entre 100° et 400°. Des fils de platine appuyés sur les deux faces de la lame et protégés par des tuyaux de pipe établissent la communication des armatures avec le circuit extérieur.

De 100° à 300° on ne rencontre pas de difficultés bien graves. Mais, au delà de 300°, l'argenture est rapidement attaquée au contact de l'air; elle se transforme en une couche translucide, blanchâtre, insoluble dans l'eau, dont la production modifie absolument les propriétés superficielles du mica : au reste, la lame est ainsi promptement désarmée, ce qui met fin à l'expérience.

Pour aller plus loin, j'ai dû protéger l'argenture par une couche de cuivre électrolytique, ce qui atténue les inconvénients sans toutefois les supprimer. J'ai pu ainsi pousser les mesures jusqu'au voisinage de 400°.

Nous distinguerons les résultats relatifs à la conductibilité superficielle, aux résidus et à la constante diélectrique.

a. Conductibilité superficielle. — De 15° à 200° environ, on constate l'égalité à peu près parfaite des courants C et D de charge et de décharge. Au delà, cette égalité ne subsiste pas, c'est-à-dire que le condensateur fuit et que la lame est devenue conductrice, soit par sa surface, soit à travers son épaisseur, soit à la fois des deux manières.

Il est difficile de se prononcer sur l'existence d'une conductibilité propre du mica (à travers sa masse) au-dessous de 400°; mais on peut être certain que, dans ces limites, la conductibilité superficielle est largement prépondérante. Voici, en effet, ce que l'on observe :

Au-dessus de 200°, la conductibilité résultante à une température fixe donnée croît assez rapidement avec le temps de chauffe, ce qui révèle un changement d'état dont il reste à déterminer le siège. Or, si on laisse refroidir la lame, elle demeure conductrice à la température ordinaire; mais il suffit de laver les bords au pinceau, avec de l'alcool, puis de dessécher quelques minutes à 140° pour rendre à la lame ses propriétés primitives. L'altération du mica est donc purement superficielle.

Rappelons d'ailleurs qu'au-dessus de 300° l'argenture est attaquée et l'altération superficielle devient manifeste. En même temps, la conductibilité croît dans un rapport énorme. Si l'on retarde l'altération de l'argenture par le cuivrage, la conductibilité fait aussi des progrès moins rapides. Cette altération et cette conductibilité paraissent absolument corrélatives.

Le Tableau suivant se rapporte à une lame argentée et cuivrée, chauffée pour la première fois. C et D expriment en unités arbitraires les courants de charge et de décharge entre $\theta = 2''$ et $t + \theta = 5''$; la différence C — D est proportionnelle à la conductibilité résultante au moment de la double mesure.

Température.	C.	D.	C — D.
182°.....	9,35	8,97	0,38
237.....	40,75	26,25	14,50
287,5.....	73,10	35,60	37,50
318,5.....	235,00	65,00	170,00

On voit avec quelle rapidité croît la conductibilité résultante. Bien entendu, si l'on répétait les mesures en laissant la température s'abaisser de nouveau à 182°, on trouverait des conductibilités plus fortes que pendant la chauffe.

b. Résidus. — De 0° à 200°, c'est-à-dire tant que les courants de charge et de décharge sont égaux, la valeur

du résidu est nettement déterminée. Quand cette égalité cesse d'avoir lieu et que la lame conduit superficiellement, le courant de charge C est supérieur, le courant de décharge D inférieur au résidu R que l'on observerait si l'on pouvait supprimer la conductibilité et que nous nommerons *le résidu vrai,* car, si une partie de C fuit par les bords de la lame et ne contribue pas à former R, une partie de R fuit aussi par les bords pendant l'intervalle où la lame met ce résidu en liberté, et ne se retrouve pas dans D.

Mais, d'après ce que nous savons de la marche du résidu, on peut prévoir, et l'expérience confirme, que le rapport $\frac{C-D}{R}$ des quantités d'électricité *conduite superficiellement* et *absorbée* tend rapidement vers zéro avec la durée t de la charge. La moyenne $\frac{C+D}{2}$ représentera donc le résidu avec une approximation d'autant plus grande que la durée t sera elle-même plus petite. De 200° à 300°, on obtient sans peine la valeur du résidu même par des contacts effectués à la main. Au delà, il devient nécessaire d'avoir recours à des observations pendulaires.

Voici les résultats relatifs au *résidu vrai*. A toute température, ce résidu R est représenté par une formule empirique

$$[R]_{\theta}^{\theta+t} = A[(t+\theta)^c - \theta^c],$$

analogue à celle qui convient à la température ordinaire ; mais, tandis qu'*à froid* la valeur de c la plus convenable est en général 0,09, on a toujours, au-dessus de 100°, $c = 0,4$ (¹).

Voici d'abord les résultats d'expériences à longue durée, au-dessous de 200° :

(¹) On n'a pas réalisé de mesures pour les températures comprises entre la température ordinaire et 100°.

Charge par 15 éléments Daniell.

Lame a. Température 137°; $c = 0,4$.

θ.	$t + \theta$.	n observé.	n calculé.	ε.
s	s			
2.....	10	7,1	7,08	—0,02
2.....	20	12,05	12,18	+0,13
2.....	60	23,6	23,34	—0,26
2.....	120	33,45	33,36	—0,09

Lame b. Température 199°; $c = 0,4$.

s	s			
2.....	4	9,8	9,84	+0,04
2.....	5	14,16	13,60	—0,56
2.....	6	17,1	16,97	—0,13
2.....	10	27,75	27,70	—0,05
2.....	12	33,2	32,20	—1,00
2.....	15	38,5	38,08	—0,45
2.....	18	43,0	43,29	+0,29

Voici, d'autre part, le résultat d'expériences pendulaires réalisées entre 300° et 400°; on a mesuré le courant de charge total de o à t et on l'a représenté par une formule

$$C = B + R = B + A\,t^c,$$

dans laquelle A, B et c sont des constantes. Les valeurs de n données dans les Tableaux se rapportent à la partie variable

$$R = A\,t^c;$$

l'unité de temps (correspondant à un tour de vis de l'appareil à contacts) vaut $0^s,00587$.

Lame argentée et cuivrée n° 1; charge par 1 élément Daniell.

Température 343°; $c = 0,4$.

t.	n observé.	n calculé.	ε.
1.....	2,00	2,35	+0,35
2.....	3,00	2,85	—0,15
10.....	5,7	5,1	—0,60
20.....	6,8	6,65	—0,15
30.....	7,6	7,85	+0,25

Température 372°; $c = 0,4$.

t.	n observé.	n calculé.	ε.
1.....	4,5	4,7	+0,4
2.....	5,7	5,7	0,0
5.....	7	7,9	+0,9
10.....	9,5	10,2	+0,7
20.....	12	13,3	+1,3
30.....	15,7	17,0	+1,3

Température 381°,5; $c = 0,4$.

0,5.....	6,0	6,0	0,0
2.....	8,9	8,5	—0,4
5.....	10,5	11,8	+1,3
10.....	15,0	15,3	+0,3
20.....	20,0	20,0	0,0
30.....	22,0	23,5	+1,5

Malgré l'analogie des formules empiriques, la marche générale du résidu est très différente à la température ordinaire et aux températures supérieures à 100°. On s'en convaincra par l'examen du Tableau suivant, dans lequel on a pris pour unité la valeur du résidu formé au bout de $0^s,001$:

t	R $c = 0,09$.	R $c = 4$.
s		
0,001	1	1
0,01	1,230	2,512
0,1	1,513	6,310
1	1,862	15,85
10	2,291	39,81
100	2,819	100,00
1000	3,417	251,2
$t = 2''$, $t + \theta = 300''$	1,244	134,3

Par exemple, si l'on a mesuré le résidu entre 2^s et 300^s et si l'on veut en déduire le résidu formé au bout de $0^s,001$,

il faut, dans le premier cas, diviser par 1,237 et, dans le second, par 134,3. Cette remarque est importante au point de vue de la recherche de la constante diélectrique; elle établit que, malgré la grandeur que possèdent à haute température les résidus à longue période, la charge totale pour une durée voisine du millième de seconde diffère toujours fort peu de la charge limite rapportée fictivement à une durée nulle.

Il est possible de comparer entre eux les résidus observés au-dessus de 100° : car la valeur de c qui leur convient étant la même, ils demeurent proportionnels entre eux pour des durées quelconques. Toutefois, cette comparaison ne fournit que des renseignements de signification un peu vague, car le résidu dépend à la fois de la température et de l'état superficiel de la lame, et nous avons vu qu'à partir de 200° et surtout de 300° la surface du mica s'altère rapidement. En opérant le plus vite possible sur des lames argentées et cuivrées, on trouve que, jusqu'au voisinage de 300°, le résidu varie suivant une fonction exponentielle de la température Θ

$$R = R_0 a^{\Theta}.$$

Dans le Tableau suivant, on a pris pour unité le résidu calculé pour une température de 100°; Θ représente la température centigrade et l'on a

$$a = 1,01625.$$

Θ.	R observé.	R calculé.	ε.
100°	»	1,00	»
154,5	2,16	2,11	—0,05
180,0	3,21	3,18	—0,03
212,0	6,06	6,08	+0,02
236,8	9,22	9,07	—0,15
258,5	14,99	12,86	—2,13
287,5	19,01	18,01	—1,00

Au delà de 300°, la variation est encore plus rapide que ne l'indiquerait la formule.

De 15° à 380°, le résidu (évalué entre 2″ et 300″), peut se trouver multiplié par plus de 600.

c. *Constante diélectrique.* — D'après ce qui précède, la mesure de la constante diélectrique rapportée fictivement à une durée nulle, ne présente pas de difficultés graves, même au voisinage de 400°.

En bornant l'approximation à $\frac{1}{50}$, il suffira de mesurer la charge de la lame pour les contacts les plus courts que l'on peut produire à la main jusque vers 200°, et pour des contacts de l'ordre du 200e au 500e de seconde réalisés à l'aide du pendule jusqu'à 300. La lecture faite à l'électromètre ne diffère pas de celle que l'on obtient pour les très courtes charges, à la température ordinaire. De 15° à 300°, la constante diélectrique ne varie donc pas de la $\frac{1}{50}$ partie de sa valeur.

De 300° à 400° il est nécessaire de faire, pour une même température, une série d'observations pendulaires, pour des durées variant par exemple de $0^s,005$ à $0^s,15$. Nous avons vu (p. 428) que le résultat de ces observations se représente en fonction du temps t par une formule empirique

$$C = B + A\,t^{0,4}.$$

La limite B, calculée pour une durée nulle, se confond, au degré d'approximation des mesures, avec la charge à courte durée et à la température ordinaire.

7. *Conclusions générales.* — Ainsi, par ces expériences, *la constante diélectrique du mica rapportée fictivement à une durée nulle* se révèle à nous comme un élément d'une remarquable fixité. Dans des limites où la surface altérée du mica devient nettement conductrice, où le résidu récupérable augmente jusqu'à atteindre plusieurs centaines de fois sa valeur initiale, cette constante

conserve sa valeur à $\frac{1}{50}$ près. La constante diélectrique appartient donc au groupe de propriétés spécifiques que la température altère peu, comme la densité, comme l'indice de réfraction auquel la théorie de Maxwell la rattache.

En ce qui concerne la relation de Maxwell $k = n^2$, il ressort de l'ensemble de ce travail qu'elle ne s'applique pas au mica. On objectera qu'elle se vérifierait peut-être pour des durées très inférieures au millième de seconde. Mais alors comment expliquer le double fait expérimental de l'invariabilité de *k tel que je l'ai mesuré* et de l'énorme variation du résidu avec la température, dans les mêmes limites?

Il serait plus logique d'imaginer que le mica n'est pas un diélectrique homogène à la manière des liquides purs; par exemple qu'il est constitué par des lamelles diélectriques parallèles aux plans de clivage, séparées par des lamelles électrolytiques; ou encore que des globules électrolytiques sont irrégulièrement disséminés dans sa masse. Il me paraît encore plus sage d'accepter purement et simplement les faits et d'en réserver l'explication jusqu'à ce que des expériences analogues aux précédentes aient été réalisées pour un nombre suffisant de substances.

Je me propose d'étendre incessamment mes mesures aux liquides doués d'une certaine conductibilité électrolytique.

POUR L'HISTOIRE DES ARTS MÉCANIQUES ET DE L'ARTILLERIE VERS LA FIN DU MOYEN AGE;

PAR M. BERTHELOT.

Dans le cours de recherches sur les compositions incendiaires des anciens et sur le feu grégeois [1], j'ai eu occasion d'étudier divers manuscrits à figures, relatifs aux arts mécaniques et à l'artillerie, qui renferment des documents intéressants pour l'histoire des Sciences appliquées, spécialement des arts mécaniques et de l'artillerie. J'ai cru utile de faire reproduire en photogravure un certain nombre de ces figures choisies; la totalité aurait entraîné une trop forte dépense. Elles comprennent à peu près toutes celles qui concernent l'artillerie.

Quelques mots d'abord sur les manuscrits. L'un d'eux appartient à la Bibliothèque royale de Munich (latin, 197): il m'a été signalé et adressé obligeamment par le directeur, M. le Dr Laubmann.

Ce manuscrit est formé lui-même avec deux autres, l'un allemand, l'autre italien, qui n'ont de commun que la reliure qui les réunit.

I. Le premier cahier, que je désignerai par (I), comprend 48 folios, de 220^{mm} sur 320^{mm}, couverts des deux côtés de figures coloriées d'appareils, destinés principalement à l'artillerie et aux arsenaux. Les traits sont un peu gros, mais soignés et précis; la pagination est continue, sans lacunes ni intercalations; le bas des pages a un peu souffert. Quelques-unes des figures sont accompagnées de

[1] *Revue des Deux Mondes*, août 1891, p. 786-822.

légendes en vieil allemand : je donnerai tout à l'heure celles qui sont jointes aux dessins que j'ai fait reproduire. Ces légendes font mention de Munich et de Nuremberg, ainsi que des chariots des Hussites, comme contemporains ; ce qui assigne aux dessins une date voisine de 1430 : Ziska, qui s'est servi de ces engins, étant mort en 1424, et la ruine des Taborites ayant eu lieu en 1434. Il y est aussi question d'un fait historique qui, d'après une note ajoutée au crayon, se serait passé en septembre 1421.

J'ai fait reproduire 25 pages de ce cahier. Parmi ces figures, on remarquera les moufles et appareils élévatoires, un moulin à poudre à pilons, un scaphandrier avec ses armatures, un bateau à roues, un canon blindé, une tour d'attaque et des canonnières armées de canons blindées, inventions réputées, pour la plupart, beaucoup plus modernes, mais que les figures exactes du manuscrit font remonter au commencement du XVe siècle. Les appareils de guerre blindés ne sont d'ailleurs que la transformation des tortues, mantelets et engins protecteurs analogues, de l'antiquité et du moyen âge, qui ont subsisté sous cette nouvelle forme ; tandis que les béliers, balistes, mangonneaux, trébuchets, etc., et autres machines de jet et de choc, ont été complètement abandonnés, par suite des découvertes de l'artillerie moderne. Quoi qu'il en soit, les figures du manuscrit sont trop précises pour être regardées comme de simples projets ; elles paraissent représenter des machines réalisées.

L'auteur est anonyme.

II. Le second cahier a une étendue triple à peu près. Les folios ont 220^mm sur 300^mm. La pagination a éprouvé plusieurs variations, qui paraissent indiquer des transpositions et des mutilations, faites à diverses époques. Quoi qu'il en soit, c'est le carnet ou cahier de notes d'un ingénieur italien, comprenant des figures noires de toute nature, relatives à la construction et aux arts mécaniques et mili-

taires, et non une œuvre d'érudition, comme le Traité contemporain de Robertus Valturius, *De re militari* (1). J'ai reproduit en photogravure 24 pages, d'après le manuscrit de Munich, renfermant des dessins fort divers. Les uns sont relatifs à l'ancienne artillerie et à la projection par bombardes des carreaux et grands traits à feu, lancés auparavant par trébuchets et arbalètes à fronde, et qui l'ont été depuis à l'aide des canons, jusqu'au jour où ils sont tombés en désuétude. Leur usage répond à une époque de transition plus ancienne que celle des bombardes du premier cahier, quoique la date même à laquelle le second cahier a été écrit soit un peu plus récente.

Ces dessins indiquent aussi toutes sortes de tâtonnements, qui ont dû être essayés à l'origine pour assurer le pointage et la hausse des canons, et pour parer aux effets du recul. Il y a une sorte de mitrailleuse rotative, fort différente des ribeaudequins ou canons accouplés de la même époque. Les autres dessins figurent des treuils, engins élévatoires, roues mues par l'eau et mettant en mouvement une soufflerie, ou faisant remonter de l'eau, un appareil pour retirer des objets dans un navire submergé, etc. Les dessins sont tracés, les uns avec soin et précision, les autres surajoutés sur le papier, à l'aventure et sommairement, avec des légendes tantôt sommaires, tantôt développées. Il y a même des caricatures. Le seul écrit un peu long qu'on y rencontre (folio 77) est une copie du *Livre des feux* de Marcus Græcus et recettes annexes, assez différente du texte imprimé de cet auteur et sur laquelle je reviendrai. Ces légendes sont écrites en latin et en italien. Quelques-unes, que je reproduis intégralement, donnent des dates précises : 1438 et 1441. Elles indiquent en même temps (folio 98-96 recto) l'auteur des

(1) Imprimé en 1472 (Vérone) et réimprimé plusieurs fois aux XVe et XVIe siècles. Il en existe des manuscrits du milieu du XVe siècle.

dessins, parlant en son propre nom : Marianus Jacobus de Sienne, ainsi que plusieurs de ses compatriotes (folio 70-73 recto, et folio 79-82 recto), de la même ville.

Ce nom est fort important. En effet, le manuscrit de Munich semble le brouillon ou cahier de notes, à l'aide duquel a été composé un manuscrit de Venise, dont je parlerai tout à l'heure : peut-être l'auteur y a-t-il reporté également, plus tard, quelques croquis des dessins achevés de ce dernier manuscrit. Disons encore que le sujet de certaines figures du manuscrit de Munich est le même que celui des dessins de l'ouvrage de Valturius, cité plus haut; mais les sujets y sont traités assez différemment. Il n'y a qu'un emprunt positif, c'est le croquis sommaire et réduit d'un grand dragon, simulacre fantaisiste d'une machine d'attaque contre les forteresses, lequel se trouve vers le milieu de l'ouvrage de Valturius. Les écrivains étant tous deux Italiens, l'un de Sienne, l'autre de Rimini, il n'est pas étonnant qu'ils aient eu quelque communication.

L'auteur de la collection des dessins du second cahier du manuscrit de Munich, Marianus Jacobus, dit Taccola, avait grande réputation au XVe siècle : c'était un inventeur; il fut même dénommé par ses contemporains l'Archimède de Sienne. Plusieurs de ses dessins représentent sans doute des projets non réalisés, mais cependant d'un caractère essentiellement pratique. En tout cas, le manuscrit de Munich paraît écrit de sa propre main et rappelle, à cet égard, les célèbres carnets de Léonard de Vinci, que publie en ce moment M. Ravaisson.

L'histoire du manuscrit de Munich se rattache intimement à celle de trois autres manuscrits, beaucoup plus accomplis, l'un existant à Venise, l'autre à Paris, un dernier à Vienne. Il convient de dire quelques mots de ceux-ci.

III. La Bibliothèque de Saint-Marc à Venise renferme, en effet, un traité manuscrit, sous le titre *De Machinis*,

libri X (Ms. latins, classe XIX, n° 5; t. V du Catalogue de 1872, p. 194).

Ce manuscrit, d'une très belle exécution, a pour auteur principal Marianus Jacobus, quoiqu'il renferme aussi des dessins empruntés à Valturius et à d'autres; il a été écrit en 1449. Un grand nombre des figures coloriées qu'il contient sont la reproduction soignée des figures du manuscrit de Munich. D'après une notice ancienne, inscrite sur la première feuille, un certain Paulus Sanctinus, ex Ducio, aurait ajouté une préface à ce manuscrit et l'aurait dédié à Barthélemy Coleoni, grand condottière du xve siècle, qui a été au service de la République de Venise et lui a légué une partie de ce qu'il possédait : ce qui montre l'origine probable du manuscrit de Saint-Marc. Par suite de quelles circonstances Paulus Sanctinus fut-il ainsi amené à se substituer à Marianus? Était-il le copiste, ou le dessinateur? Nous ne savons. En tout cas, il est question dans le manuscrit de Venise d'un autre exemplaire : c'est, suivant toute vraisemblance, le manuscrit de Paris, dont je vais parler maintenant; peut-être avait-il été offert au sultan Mahomet II, allié des petits princes italiens de l'époque.

IV. Nous possédons en effet, à la Bibliothèque nationale de Paris, un magnifique manuscrit à figures coloriées (latin n° 7239), acheté à Constantinople pour le compte de Louis XIV et qui porte le titre suivant : *Tractatus Pauli Sanctini Ducensis de Re militari et machinis bellicis*, etc. : avec cette fausse indication qu'il aurait été écrit vers 1330 ou 1340. Sa date réelle doit être assignée vers 1450 (1). En effet, la plupart de ses figures, sinon toutes, se trouvent dans le manuscrit de Venise, ainsi que dans celui de Munich, et il paraît être une copie, avec quelques

(1) La dédicace qui existait au commencement a été effacée; mais il en reste des traces, qui pourraient être déchiffrées.

variantes, faite d'après celui de Venise. Le nom de l'auteur de la dédicace aura été substitué, intentionnellement ou par erreur, à celui du véritable auteur du livre.

V. Enfin, j'ai appris récemment qu'il existe à Vienne un manuscrit à figures, tout pareil, appartenant au comte Wilczek, dû à Marianus Jacobus et accompagné d'une préface de Paolo Santini : mais je n'ai pas d'autre renseignement à cet égard.

Les copies de ce Traité ont donc été multipliées au xve siècle : peut-être en découvrira-t-on d'autres encore.

En tout cas, les détails que je viens de donner me paraissent éclaircir la date, l'origine et la filiation jusqu'ici fort obscure, de ces manuscrits relatifs à la mécanique et à l'art militaire.

Le général Favé a reproduit quelques-unes des figures du manuscrit de Paris, en fac-similé, dans son Ouvrage *Du feu grégeois*, publié en collaboration avec Reinaud (1845). Il a aussi donné des dessins imités d'après le manuscrit de Venise, dans son *Histoire des progrès de l'artillerie*, t. III (1862); dessins communs, d'ailleurs, à ceux de Paris et de Munich. Enfin M. Lorédan Larchey, dans ses *Origines de l'artillerie française*, publiées en 1863, a dessiné aussi quelques-unes des mêmes figures du manuscrit de Paris.

J'ai fait photographier 17 pages tirées de ce dernier, les unes inédites, d'autres déjà données par Favé et par Larchey. Mais les gravures de Favé, dans son *Histoire des progrès de l'artillerie*, sont une interprétation et non une reproduction identique; tandis que les dessins de Larchey sont des autographies un peu grossières, les procédés exacts de la photogravure actuelle n'étant pas découverts à l'époque de leur exécution. Les reproductions actuelles ont été exécutées surtout pour fournir des termes de comparaison avec le manuscrit de Munich; elles excluent toute interprétation personnelle de l'édi-

teur. Sauf ces quelques figures communes, le reste de la publication présente est, je le répète, nouveau.

Telles sont les sources de mon étude. J'aurais pu y joindre la comparaison de ces figures avec l'étude des machines du moyen âge, signalées par les historiens, et notamment par M. Larchey et par le général Favé, dans les importants Ouvrages cités plus haut, ainsi qu'avec les engins conservés au Musée d'artillerie, au Musée de Saint-Germain et ailleurs. Mais mes recherches auraient pris ainsi une étendue démesurée et perdu la précision et l'originalité, attachées à une reproduction exacte de documents inédits. J'ai cru préférable de me limiter.

Donnons les figures, avec leurs inscriptions; elles sont toutes réduites à moitié en dimensions linéaires, c'est-à-dire au quart de surface, par rapport aux manuscrits. J'y joindrai de brèves explications, toutes les fois que la vue même des figures ne suffira pas au lecteur.

I. — Manuscrit latin 197 de Munich. — Premier cahier [1].

Fig. 1. — *Appareil élévateur.*

Das ist der tzug der von Munchen, der gehort tzu der puchssen.

« Ceci est un élévateur de Munich, employé pour l'artillerie. »

---

[1] Les inscriptions en vieil allemand ont été copiées et traduites par M. Gédéon Huet, sous-bibliothécaire au département des Imprimés de la Bibliothèque nationale de Paris, à qui je dois adresser ici tous mes remerciements.

Fig. 1. — *Appareil élévateur* (f° 1, verso).

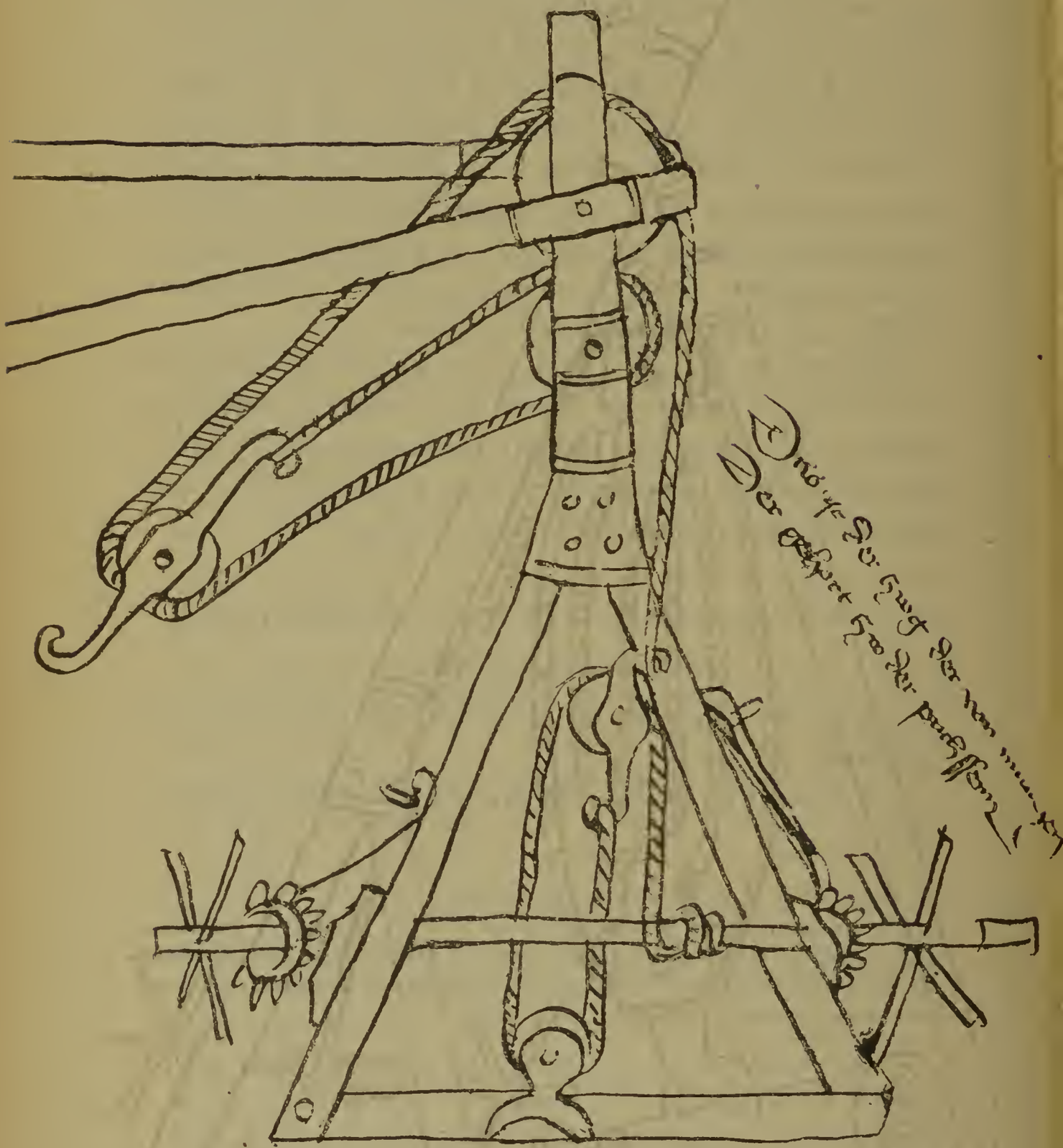


Fig. 2 (f° 2, recto). — *Canon souleve par une chèvre, avec moufle.*

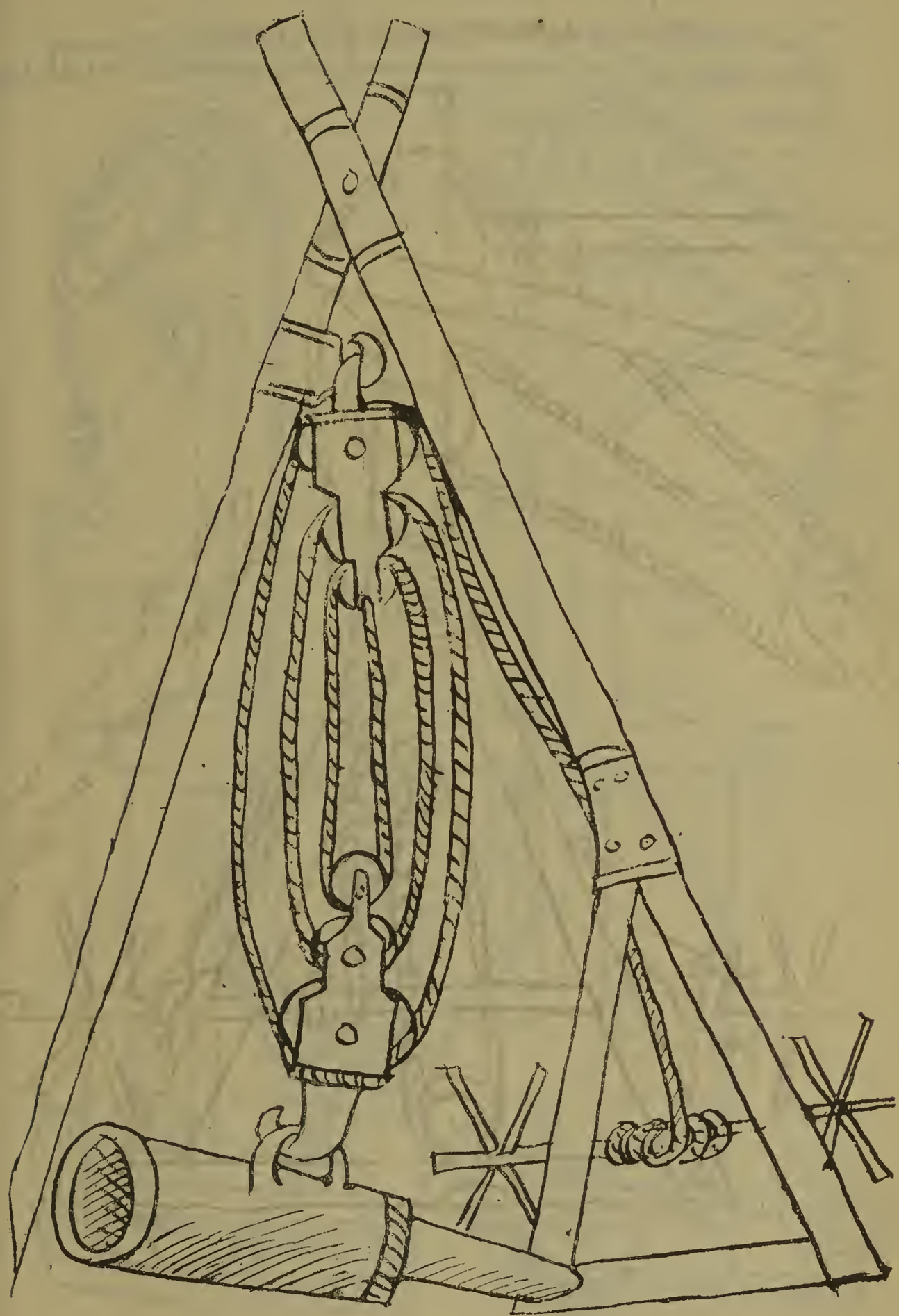


Fig. 3 (f° 3, verso). — *Élévateur à double effet.*

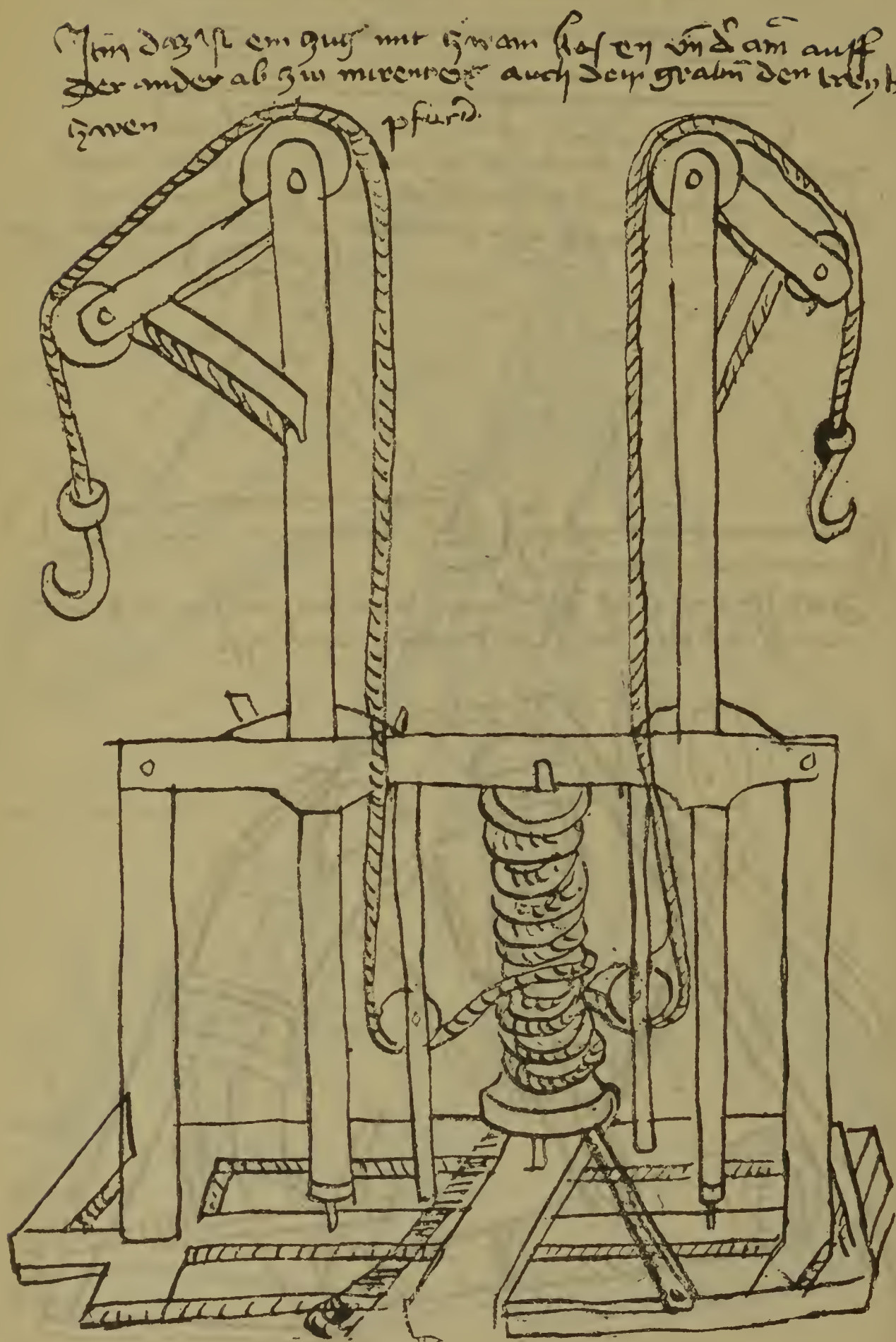
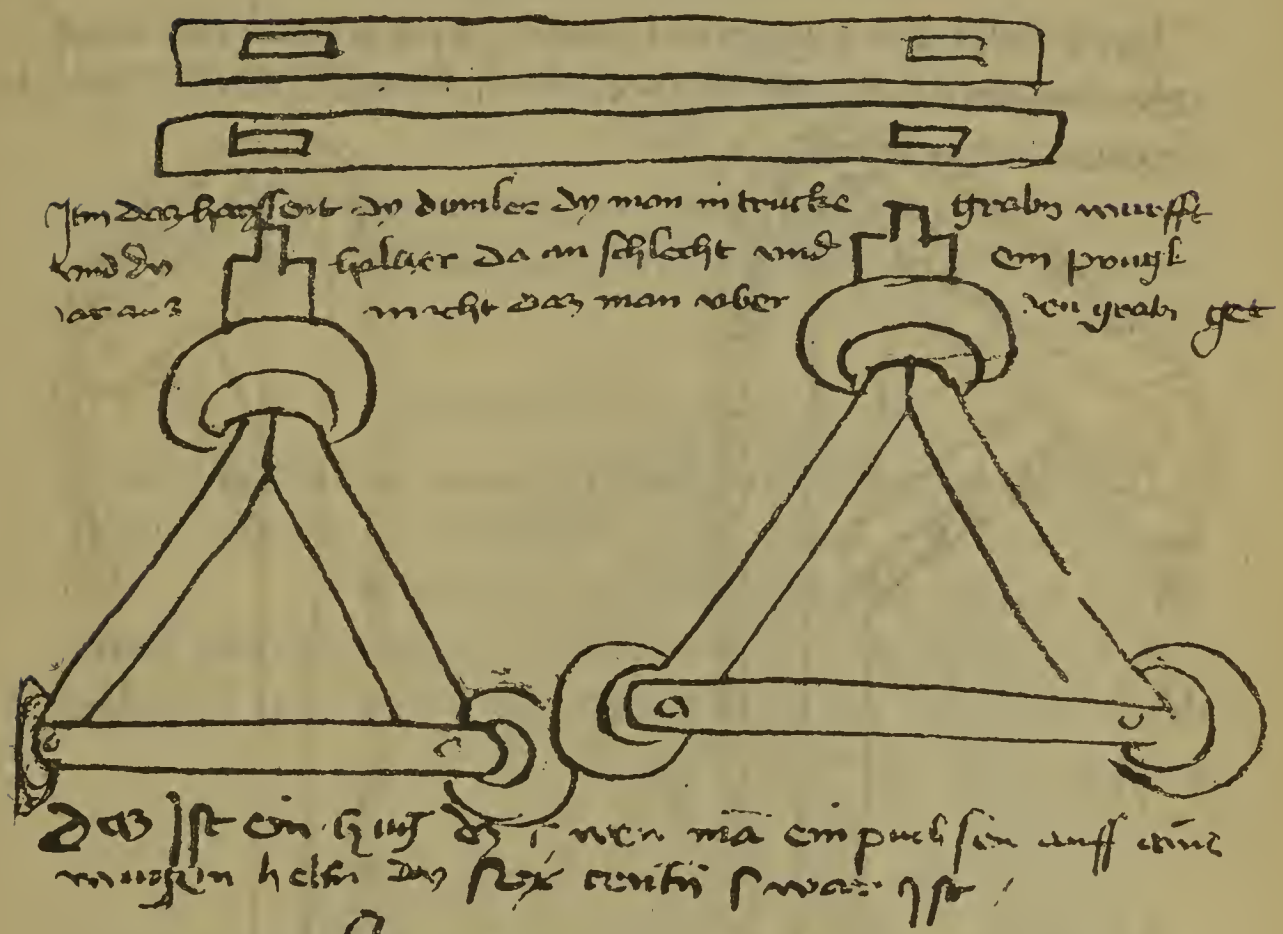


Fig. 4 (f° 5, recto). — *Supports de pontons.*



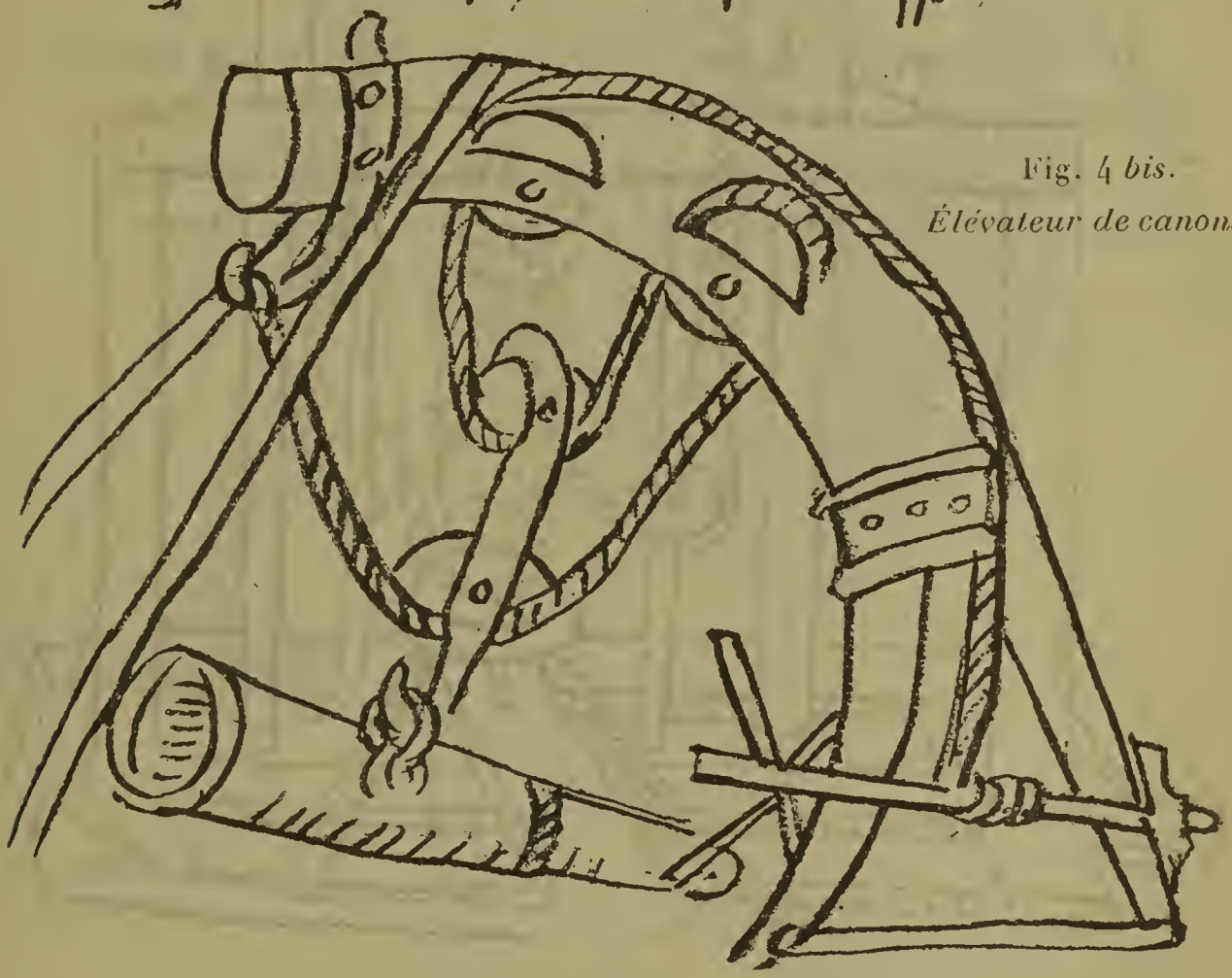


Fig. 4 *bis*.
Élévateur de canons.

Fig. 3. — *Élévateur à double effet.*

Item das ist ein tzug mit tzwein kasten, vnd der den auff, der ander ab, tzu Nurenberg, auch dem graben, den treyben tzwen pfard.

« Ceci est un élévateur avec double appareil, de Nuremberg, l'un montant, l'autre descendant; mû par deux chevaux. »

Fig. 4. - *Supports de pontons.*

Item das hayssent dy dummler dy man in trucken graben warfft, vnd dy halzer dan an schecht, vnd ein prugh daraus macht, daz man uber den graben get.

« Ceci s'appelle des chevalets, qu'on jette dans les fossés desséchés; on y applique ensuite les bois (1), et l'on fait un pont pour passer le fossé. »

Fig. 4 *bis*. — *Élévateur pour canon.*

Das ist ein tzug daz tzwen man ein puchssen auff ainen wagen helen dy sex centner swar ist.

« Ceci est un élévateur, qui permet à deux hommes de soulever sur un chariot un canon pesant six quintaux. »

---

(1) Figurés au-dessus.

Fig. 5 (f° 6, recto). — *Chèvre avec moufle.*

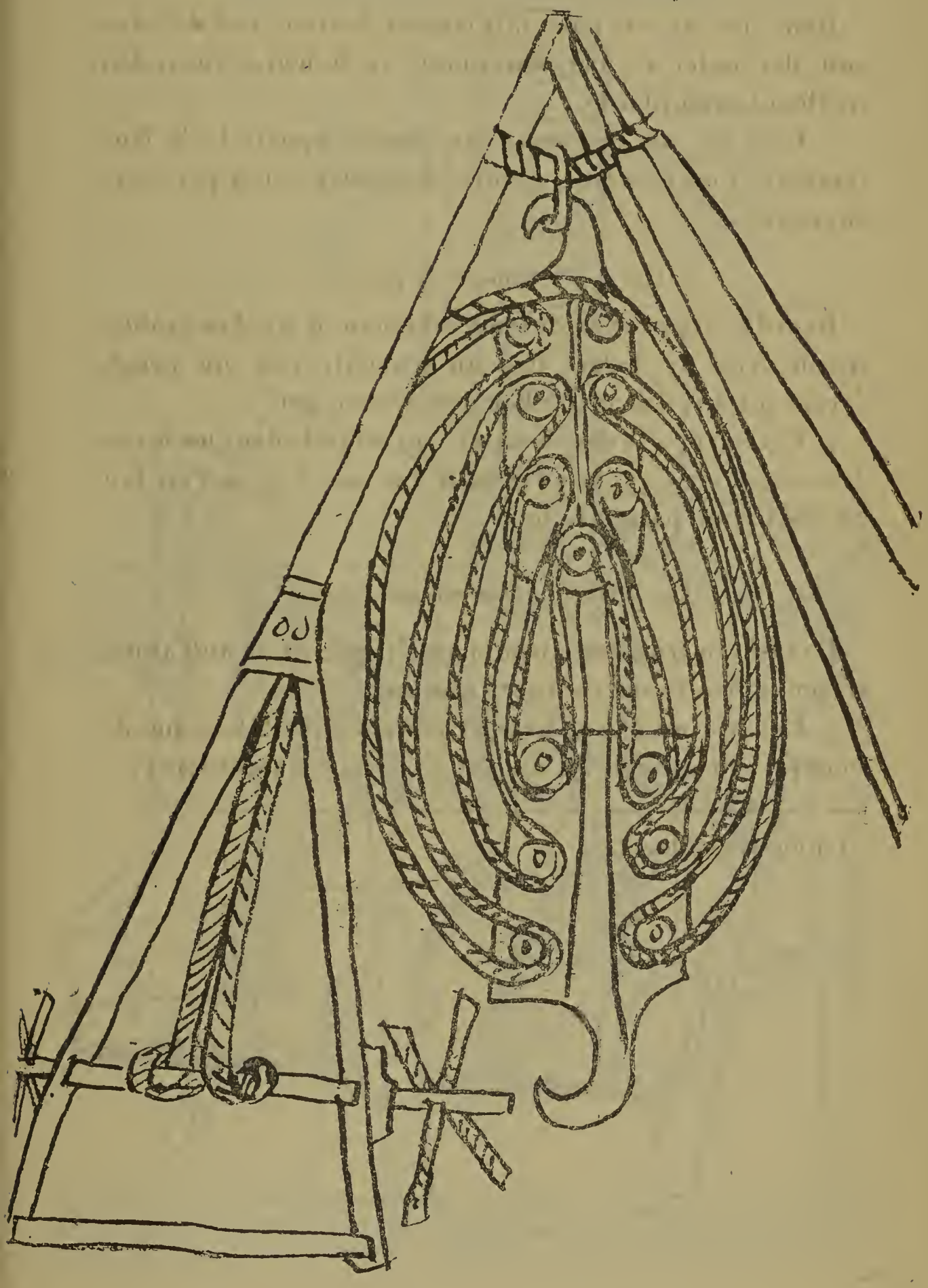


Fig. 6 (f° 9, recto). — *Banc à vis pour soulever un canon.*

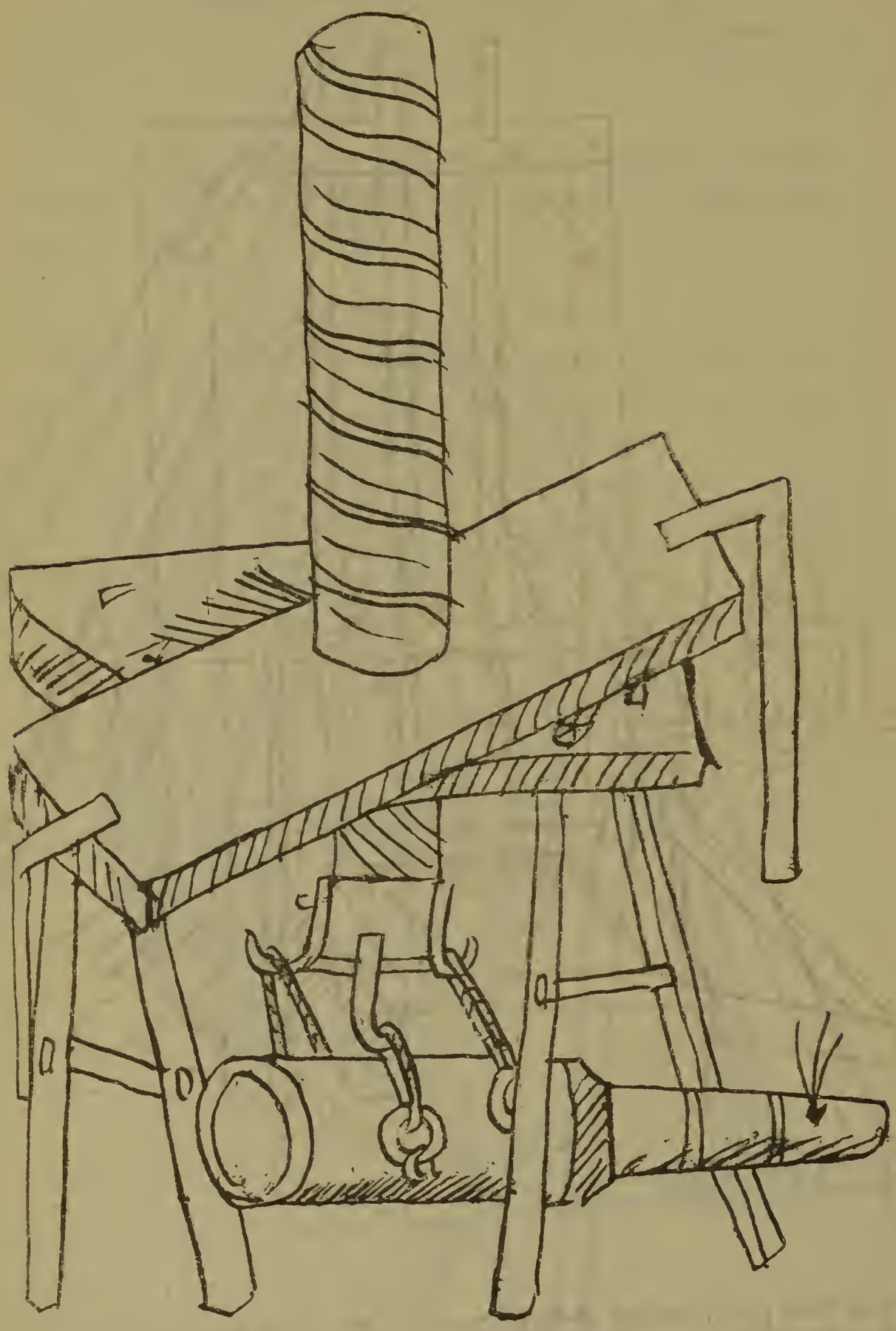
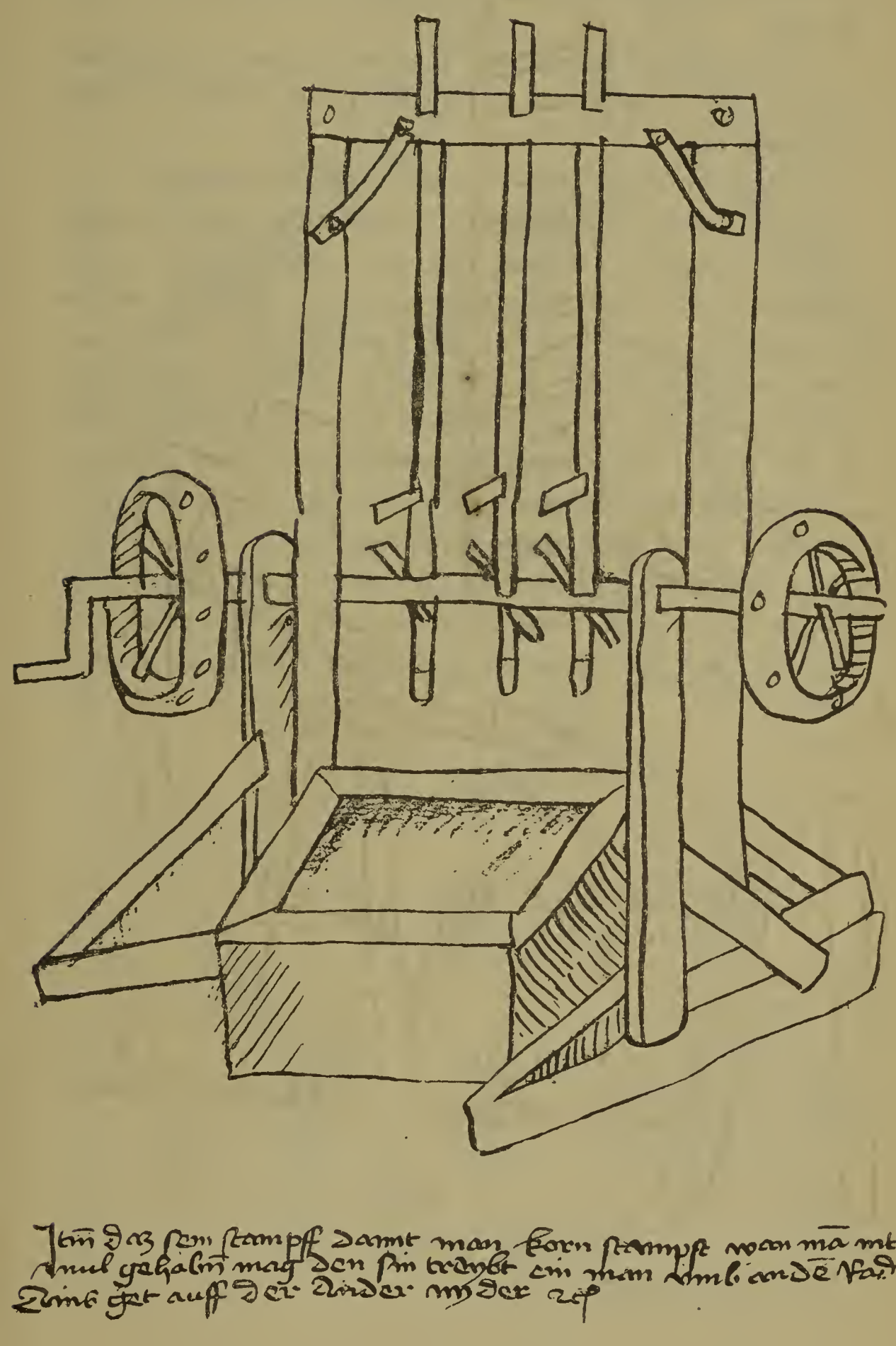


Fig. 7 (f° 10, verso). — *Moulin à poudre.*



Item das ist ain stampff damit man pulver stost vnd dye stampff gent all dry in ain loch, ainer auff, der ander ab, etc.

« Ceci est un moulin pour broyer la poudre ; les pilons tombent dans la même ouverture ; l'un s'élève, l'autre s'abaisse, etc. »

La figure n'exprime pas ce mouvement alternatif.

Les *fig.* 8, 9, 10 offrent un intérêt singulier. En effet, elles se rapportent à une invention réputée tout à fait moderne, celle du scaphandre. Aucune légende ne les accompagne ; mais leur vue suffit pour établir l'existence des scaphandriers dès le XVe siècle. Les deux premières figures montrent les armatures et les souliers métalliques du plongeur. La troisième le représente au fond de l'eau, enfermé dans son vêtement (de cuir?), avec ses yeux garnis de verre et le tube respiratoire qui flotte à la surface, muni d'un double orifice. Le procédé employé pour l'alimenter d'air, seul, n'est pas décrit, et je ne veux pas y suppléer par des hypothèses, faciles, d'ailleurs, à imaginer.

Fig. 8 (f° 13, recto). — *Armatures d'un scaphandrier.*

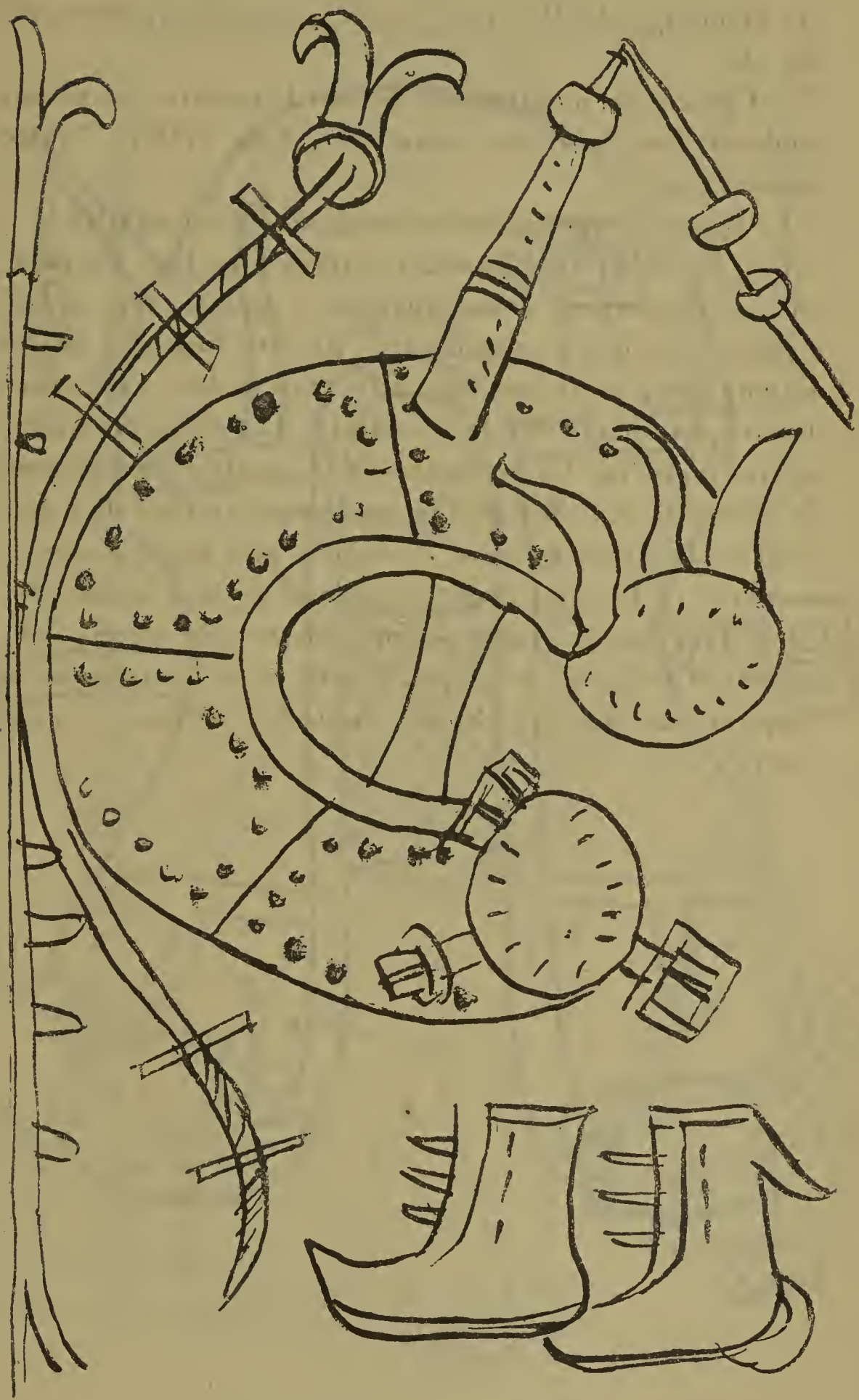


Fig. 9 (f° 13, verso). — *Armatures d'un scaphandrier.*

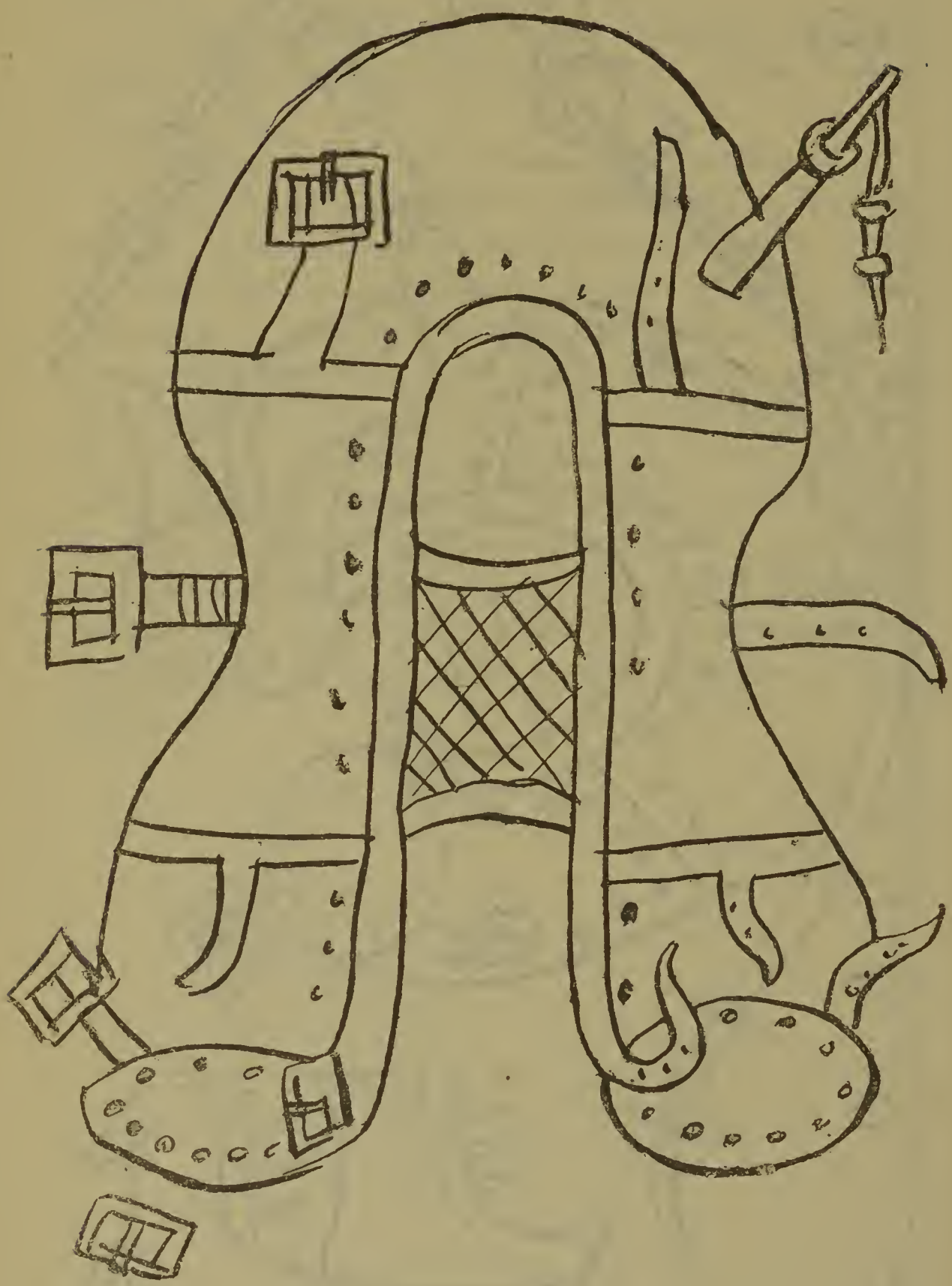


Fig. 10 (f° 14, recto). — *Scaphandrier en position.*

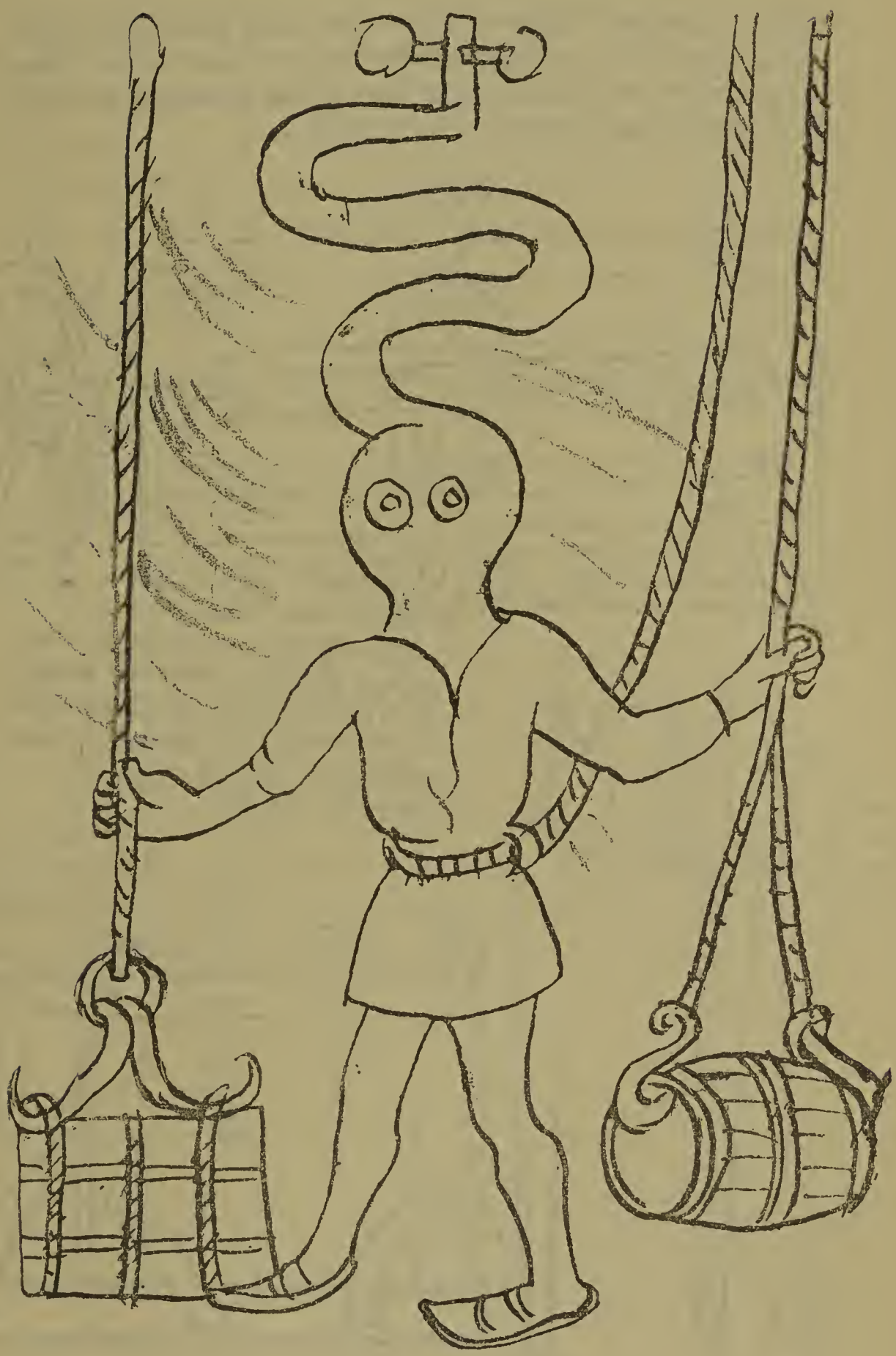


Fig. 11 (f° 15, recto). — *Machine pour construire des tuyaux.*

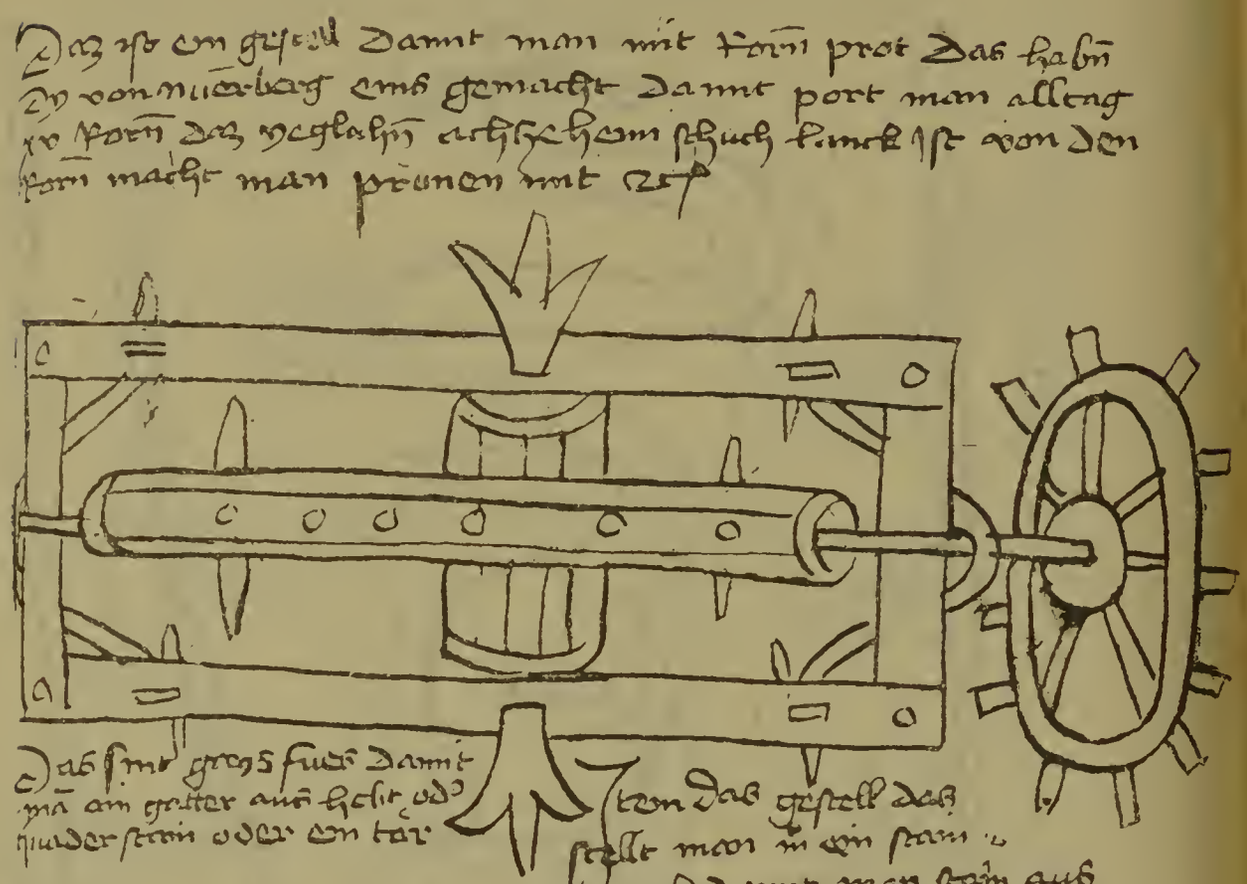
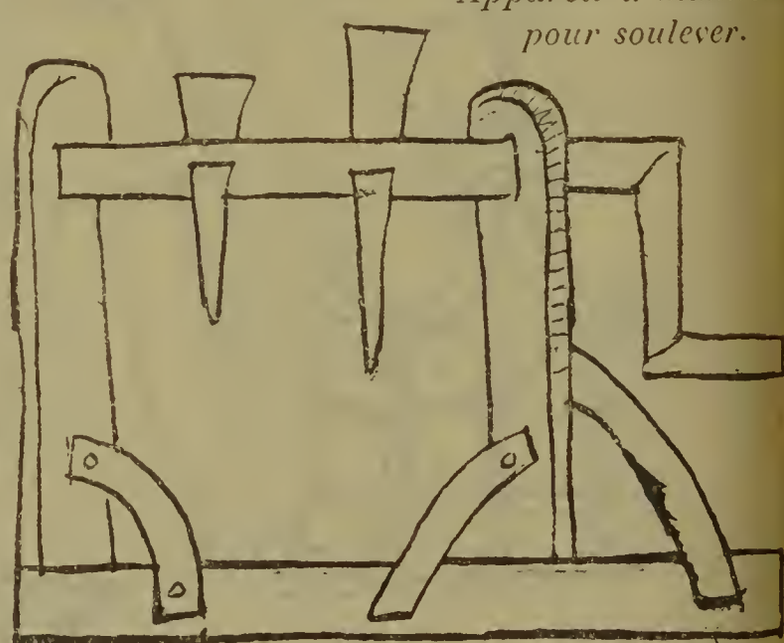


Fig. 11 *bis*. *Leviers pour lever des poids.*

Fig. 11 *ter*. *Appareil à manivelle pour soulever.*



Daz ist ein gestell damit man mit roren prot, daz haben dy von Nurenberg eins gemacht, damit port man alleng XV roren daz yeglichen acht tzehen schuch lank ist, von den roren macht man prunen mit, etc.

« Ceci est une machine pour forer des tuyaux; les gens de Nuremberg en ont construit une, avec laquelle on fore 15 tuyaux par jour, chacun long de 18 pieds. Avec ces tuyaux, on construit des fontaines, etc. »

Fig. 11 *bis*. — *Leviers pour lever des poids.*

Das sint gans fues, damit man ein gatter aus hebt oder quader stain oder ein tar.

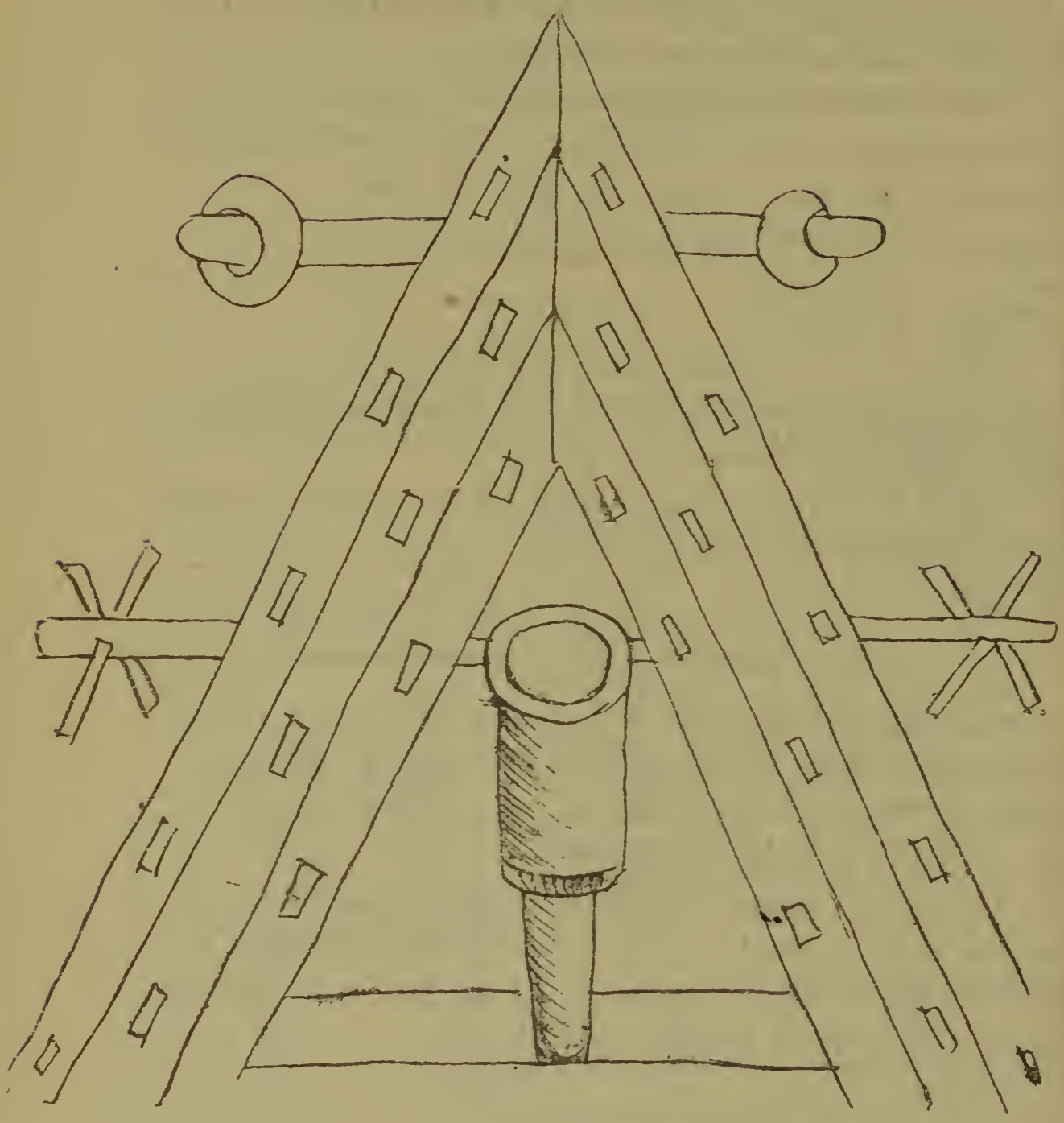
« Voici des leviers pour soulever une poutre, ou une pierre irrégulière, ou un poids. »

Fig. 11 *ter*. — *Appareil à manivelle pour soulever.*

Item das gestell das stellt man in ain stainpruch, damit man stain auswigt, so stosset man ain stang an das lenger eysen, da wigt ain man hinten, mer wann vier nyder mit, nu ist es gar ein nutzer arbait.

« On met cet appareil dans une carrière pour soulever des pierres; on attache un levier au fer le plus long et un homme appuie sur la manivelle, à l'arrière. Avec quatre hommes, on fait un très bon travail. »

Fig. 12 (f° 16, verso). — *Abri blindé avec canon.*



Item den schrem hat her arckung vor satz gehabt da gem
hundert man wol darunder sicher der haspel ist in wen
ding vn̄ wan mā zw der stat kumt so zeucht mā den de
schrem auff vn̄ schiust vnd lat in den wider zw gien
wint den den haspel wid' hintt sich so get der schrem
wider von stat vnd dyelawt stien dar hyntt an schad

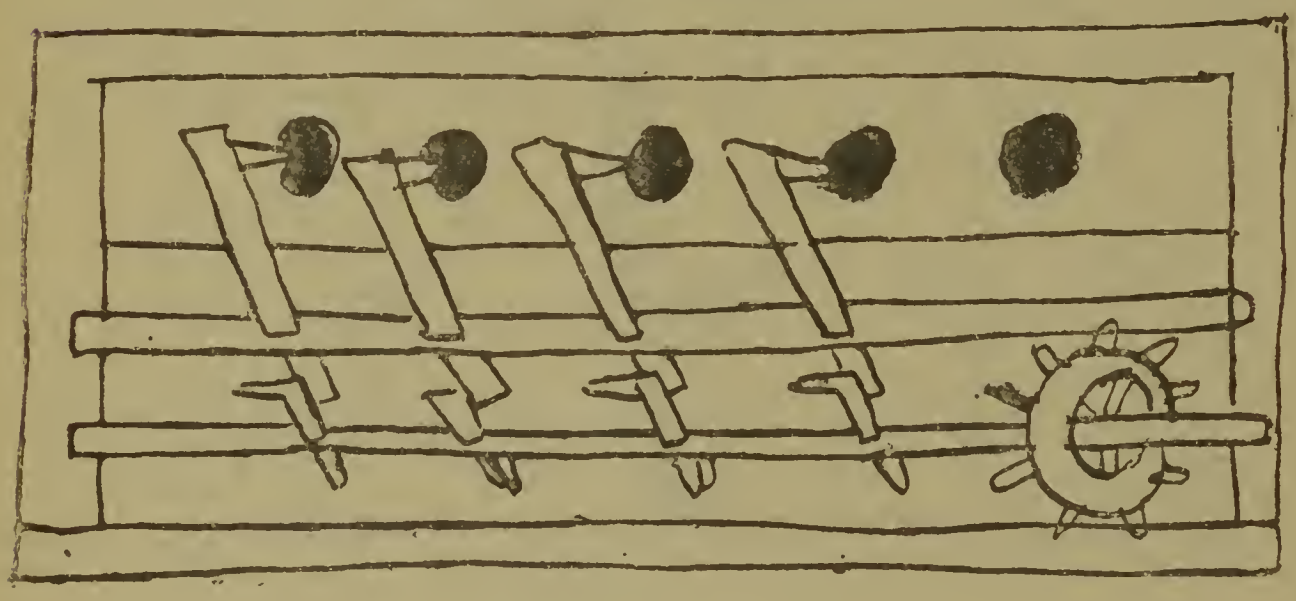
a 1421, sept. (écrit au crayon par une main moderne).

Item den schirrem hat her arcking vor satz gehabt, da genn hundert man wol darunder sicher; der haspel ist in wendung, und wan man tzw der stat kumt so tzeucht man den schirem auff vnd schiust, vnd lat in den wider tzw gien, wint den den haspel wider hinther sich, so get der schirm wider von stat vnd dye lewt stien dar hinter an schaden.

« Cet abri a été employé par M. Arcking devant Satz (?). 100 hommes peuvent se cacher dessous en sûreté; le treuil peut être mis en mouvement, et, quand on vient à l'endroit [désigné], on lève l'abri et l'on tire; après quoi on l'abaisse de nouveau. Après quoi l'on met le treuil en mouvement, en se cachant derrière l'abri, de manière que l'abri se déplace pendant que les gens sont derrière. »

Fig. 13 (f° 17, verso). — *Bateau à roues.*

Fig. 13 *bis.* — *Moulin à farine.*



Légende de la *fig.* 13.

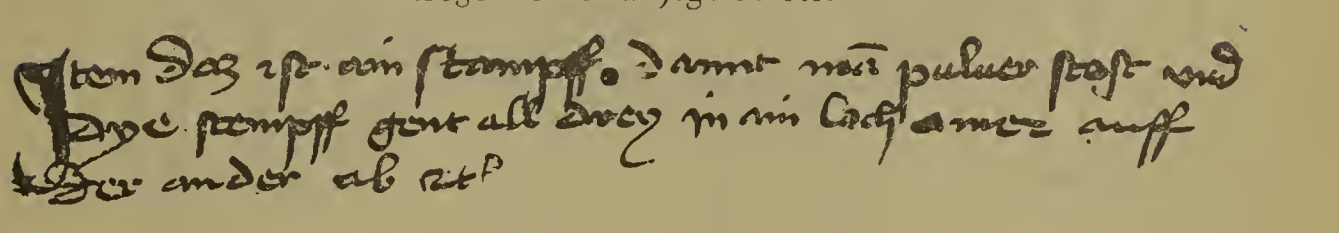
Item daz ist ein schiff daz get auff stillen wassern vnd hat 4 vettir de gehorn
4 man zw zwen hintn vn zwe farn vn daz mag wol xx wassern tragen
vn dy vier man dy daz schiff zyehn vn dy vettigch gen in daz wass vn in wen
dig hat ydlich vettich ein wendl den man vmb treybt in wendig in dem
schiff so mag man farn auff dem wass ab vn zw vn daz schiff sol vdekt sein
daz man dy leyt nicht gesehen mug vnd sol farnen ein stachln spitz habn
vnd an yedlich seyttn ein nebenn spitz ain puchsen daz hayst ein
streytt schiff daman dye von katalon all andern schiffen oblige

Item daz ist ein schiff, daz get auff stillen wasseren, vnd hat 4 vetlig, da gehoren 4 man tzu, tzwen hinten, vnd tzwen forn, vnd daz mag wol XX wappen (?) tragen, vnde dy vier man dy daz schif tzyehen, vnde dy vettigch gen in daz wasser vnd inwendig hat ydlich vettich ein wendl, den man vmb treybt, inwendig in dem schiff, so mag man faren auff den wasser ab vnd tzu, vnde daz schiff sol verdekt sein, daz man dy lewt nicht gesehen müg, vnd sol fornen ein schachle spitz haben, vnd an yedlich seytten ein neben spitz, ain puchsen, daz hayst ein streyt schiff, daman (?) dye von katalon allandern schiffen obligen.

« Ceci est un bateau qui va sur des eaux tranquilles, avec 4 roues à aubes desservies par 4 hommes, 2 derrière et 2 devant. Ce navire peut porter 20 (hommes d') armes, plus les quatre hommes qui mettent le bateau en mouvement; les roues plongent dans l'eau, et chaque roue a une manivelle que l'on tourne dans l'intérieur du bateau, de manière que l'on puisse naviguer à volonté sur l'eau. Le vaisseau doit être couvert, pour que l'on ne puisse voir les hommes. Sur le devant, il aura un éperon de bataille et de chaque côté une pointe secondaire et un canon. Cela s'appelle un vaisseau de combat, et les gens de Catalogne s'en servent pour être les maîtres des autres vaisseaux. »

Ce sujet préoccupait fort les esprits : Roger Bacon en parle déjà dans des termes vagues. Dans Valturius *De re militari* (1472), à l'article *De bello navali,* CXI, on voit des figures de bateaux avec un couple de roues, et même avec cinq couples. Dans le Ms 7239 de Paris, il y a une figure analogue (*voir* plus loin).

Légende de la *fig.* 13 *bis.*



Item daz ist ein stampf damit man korn stampft, wan man nit mul gehaben mag; den sin treybt ein man umb an den rad, ains get auff, der ander nyder, etc.

« Ceci est une (machine à) pilons pour battre le blé, quand on n'a pas de (grand) moulin; un homme tourne la roue, un des pilons s'élève, l'autre s'abaisse, etc. »

Légende de la *fig.* 14.

Item daz ist der Hussen wagen purgk, dar auf dy hussen vechten, dy ist gut vnd gerecht.

« Ceci est le char de guerre sur lequel les Hussites se battent; il est ingénieusement construit. »

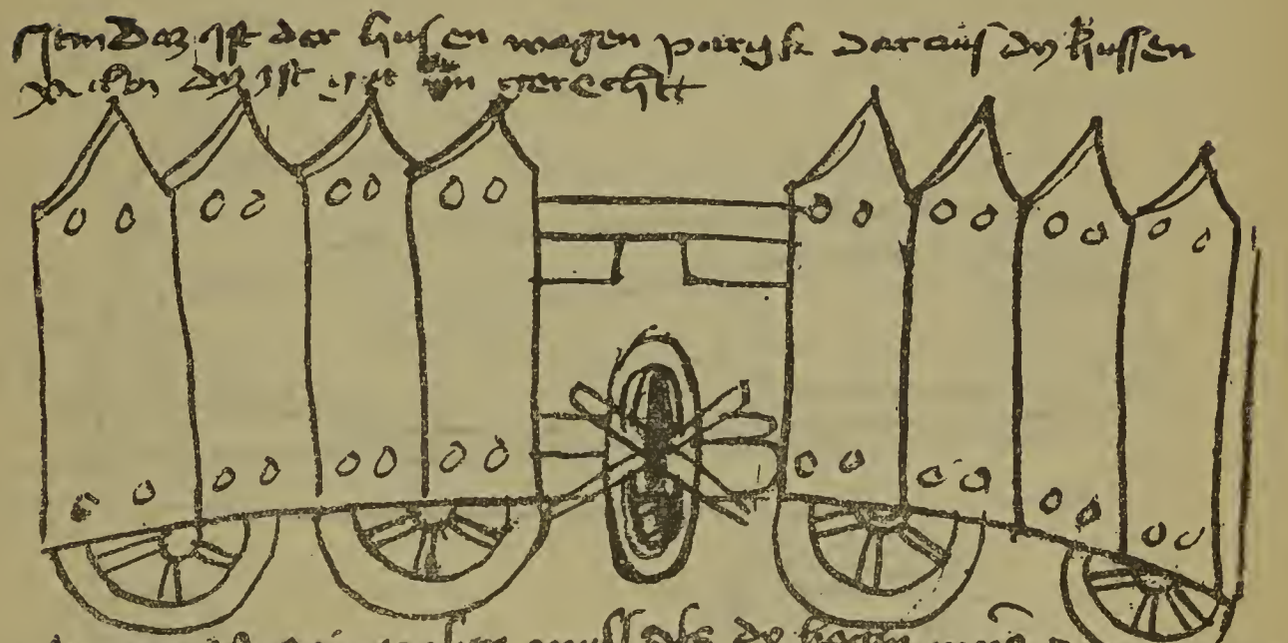
C'est un chariot blindé, avec meurtrières, et qui peut marcher dans les deux sens.

Légende de la *fig.* 14 *bis*.

Item, daz ist ein polier mull, als dy hochn maister tzw Venedig hab, darauff man allerlay gestain poliert, dy bedarff III scheiben, dy erst est pleyen, dy ander tzynen, dy tritt kupffern.

« Ceci est une meule à polir les pierres (précieuses), comme les grands maîtres à Venise en ont; on s'en sert pour polir toutes sortes de pierres; elle a besoin de trois disques, le premier de plomb, le deuxième d'étain, le troisième de cuivre. »

Fig. 14 (f° 23, verso). — *Chariot de guerre des Hussites.*



ig. 14 *bis.* *Meule à polir es pierres précieuses.*

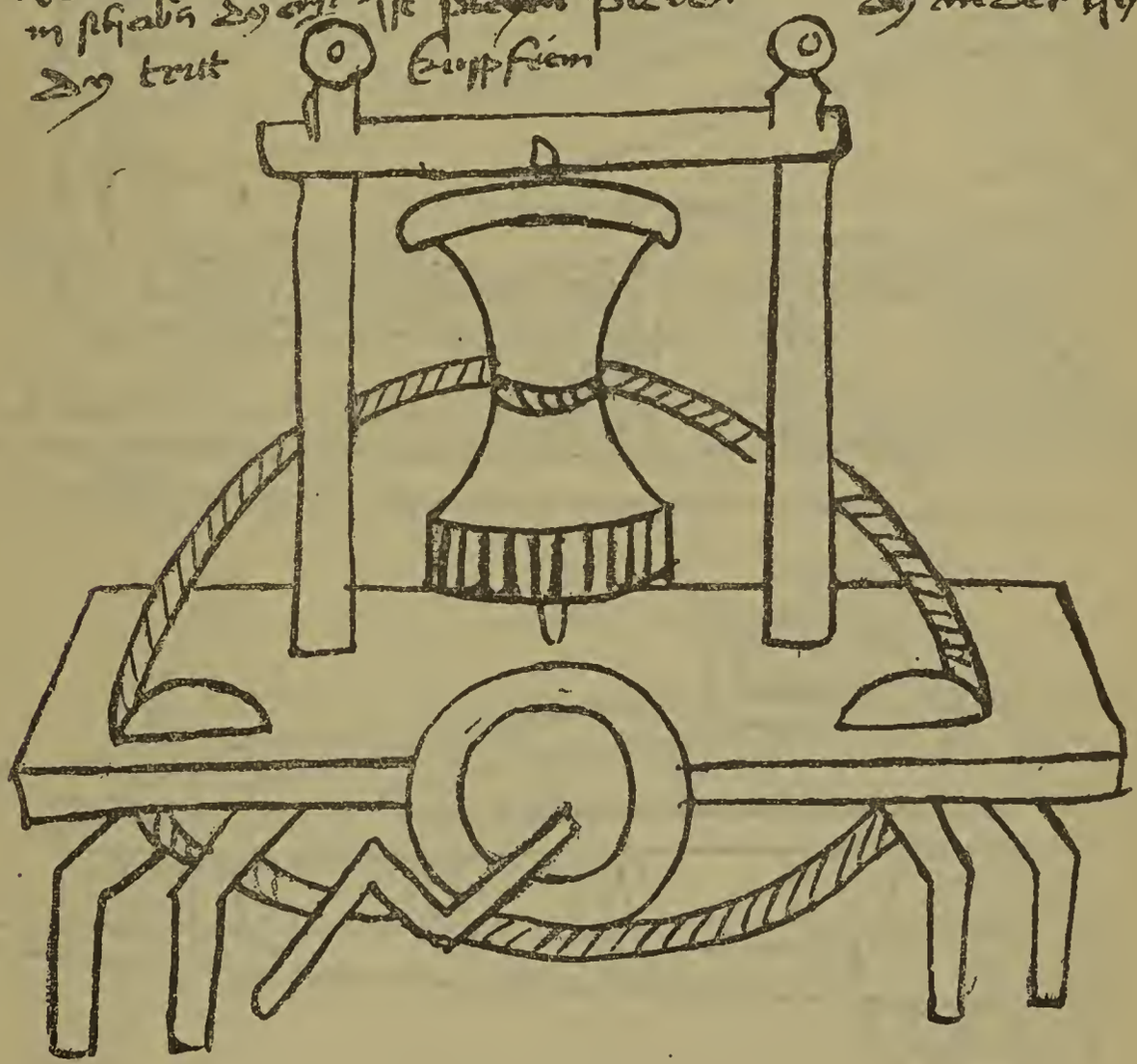


Fig. 13 (f° 25, recto); 13 bis, 13 ter. — *Canons sur affûts.*

Fig. 13.

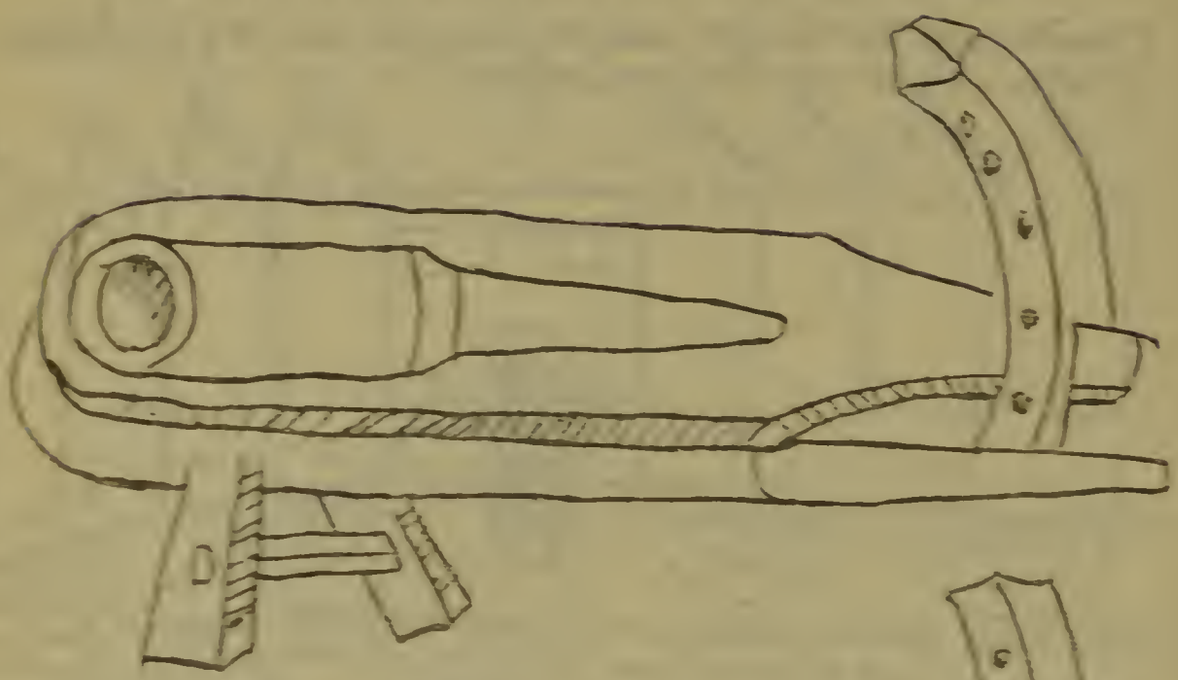


Fig. 13 bis.

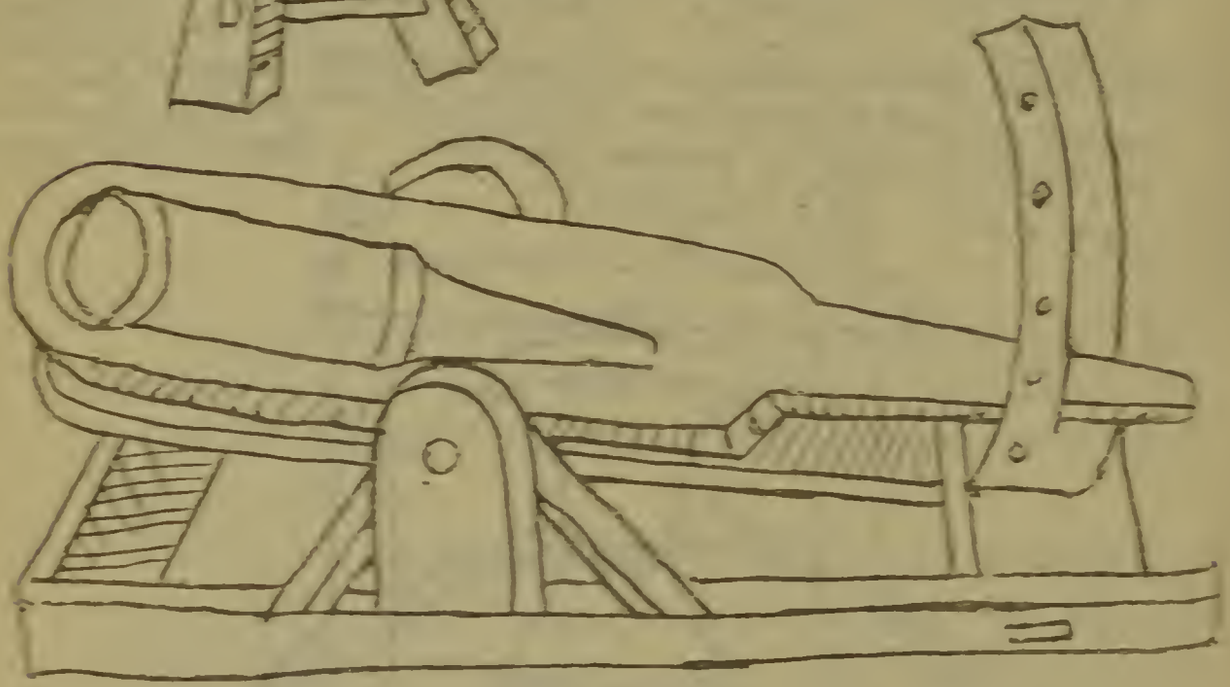
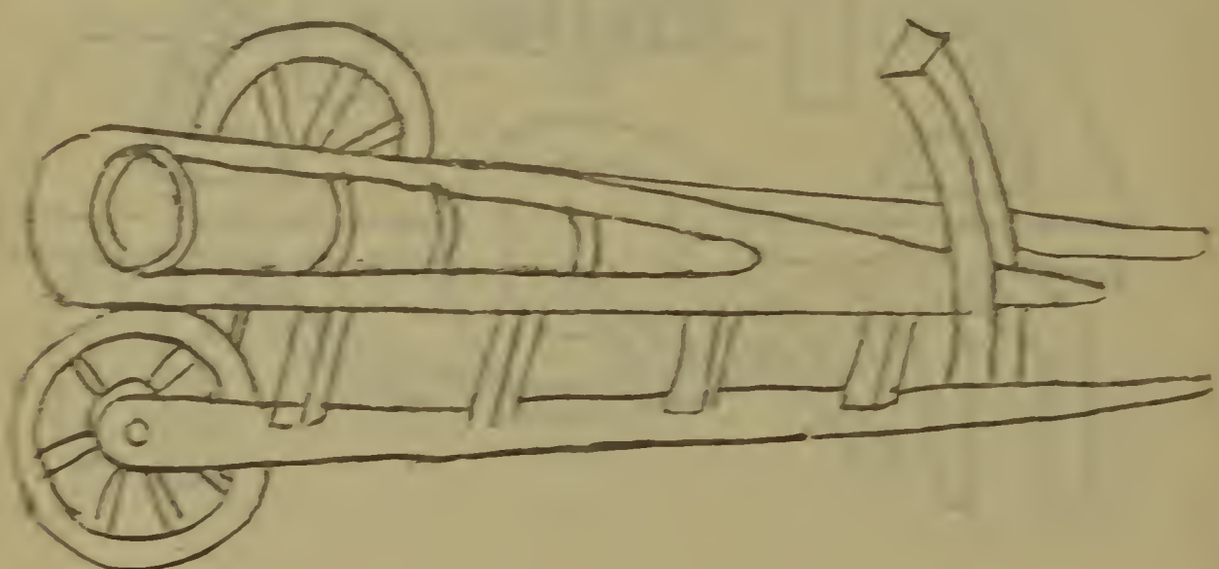


Fig. 13 ter.



Les *fig.* 15 sont trois modèles d'affûts. Le premier et le deuxième sont fixes, le troisième sur roues. La queue de l'affût peut être soulevée à diverses hauteurs au moyen d'un arc de pointage, muni de trous à cheville. Dans le deuxième modèle, la pièce est portée sur tourillons.

Les *fig.* 16 représentent des brûlots, déjà usités au temps des croisades. Favé et Reinaud en ont donné d'analogues. Leur reproduction dans le cahier tout pratique de l'ingénieur allemand paraît indiquer qu'ils étaient encore employés au XVe siècle.

Fig. 17. — *Tour d'attaque.*

Elle est montée sur six roues, avec perches armées de fer destinées à la fixer en place. C'était une machine déjà en usage chez les anciens (hélépole) et au temps des croisades, mais que les progrès de l'artillerie ont fait abandonner.

Fig. 19. — *Canon blindé.*

La cuirasse et le canon sont mobiles autour d'un pivot. Le canon a sa volée; mais la boîte à poudre mobile, qui devait être encastrée à l'arrière, dans la partie creuse, manque (voir *Catal. des Collections du Musée d'artillerie*, par L. Rubert, t. V, p. 4 et suiv.; 1890).

Fig. 20. — *Grande arbalète à roues.*

Des modèles analogues ont été dessinés par Viollet-Leduc (1) et autres auteurs, mais parfois avec des détails imaginés par le dessinateur moderne, tandis que ceci est un dessin exact du temps.

---

(1) *Dictionnaire du mobilier français*, t. V, p. 17. — 2e édition, 1874.

Fig. 16 (f° 28, verso). — *Cheval porte-feu.*

Fig. 16 *bis*. — *Chariot incendiaire.*

Fig. 16.

Fig. 16 *bis*.

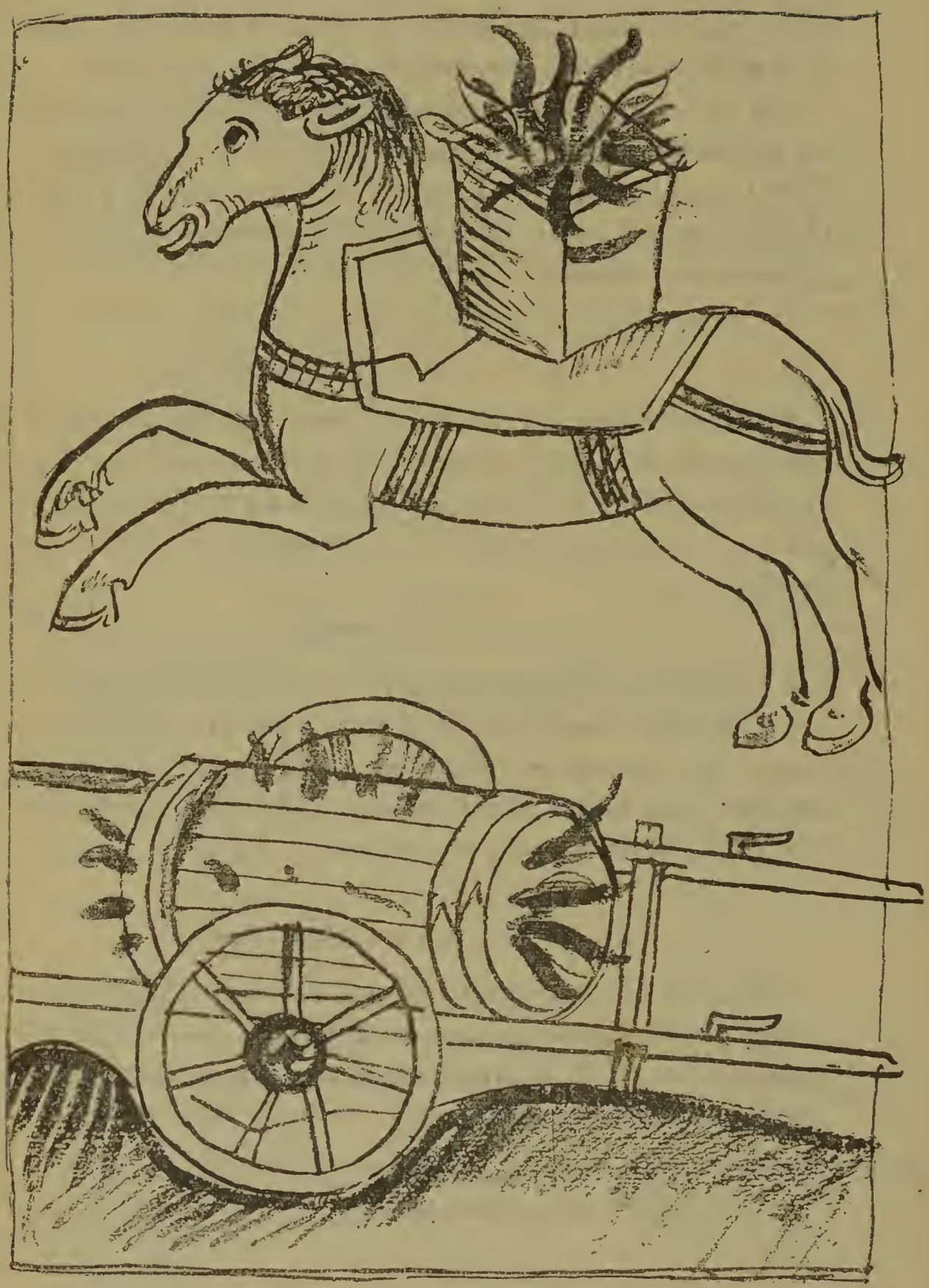


Fig. 17 (f° 32, recto). — *Tour d'attaque.*

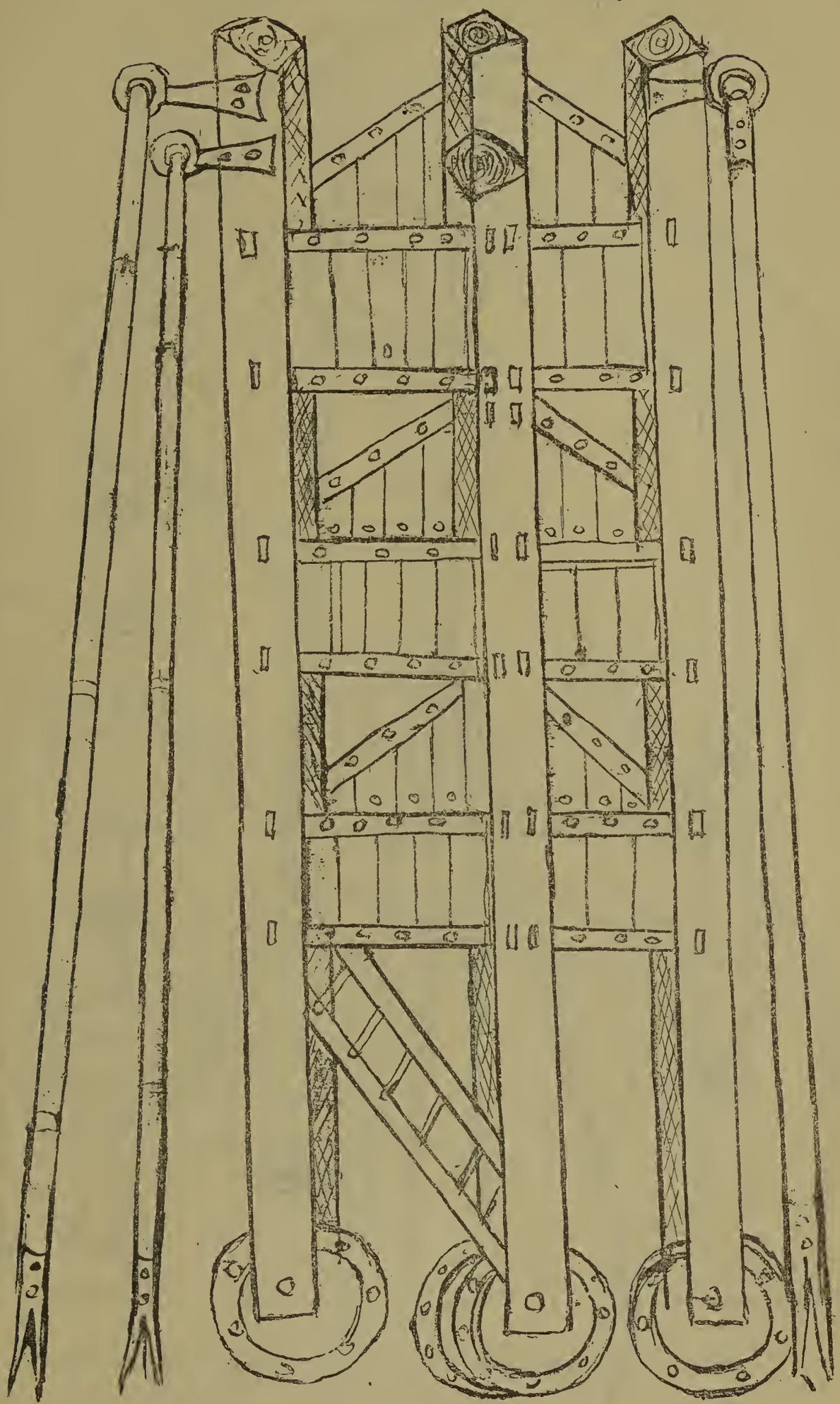
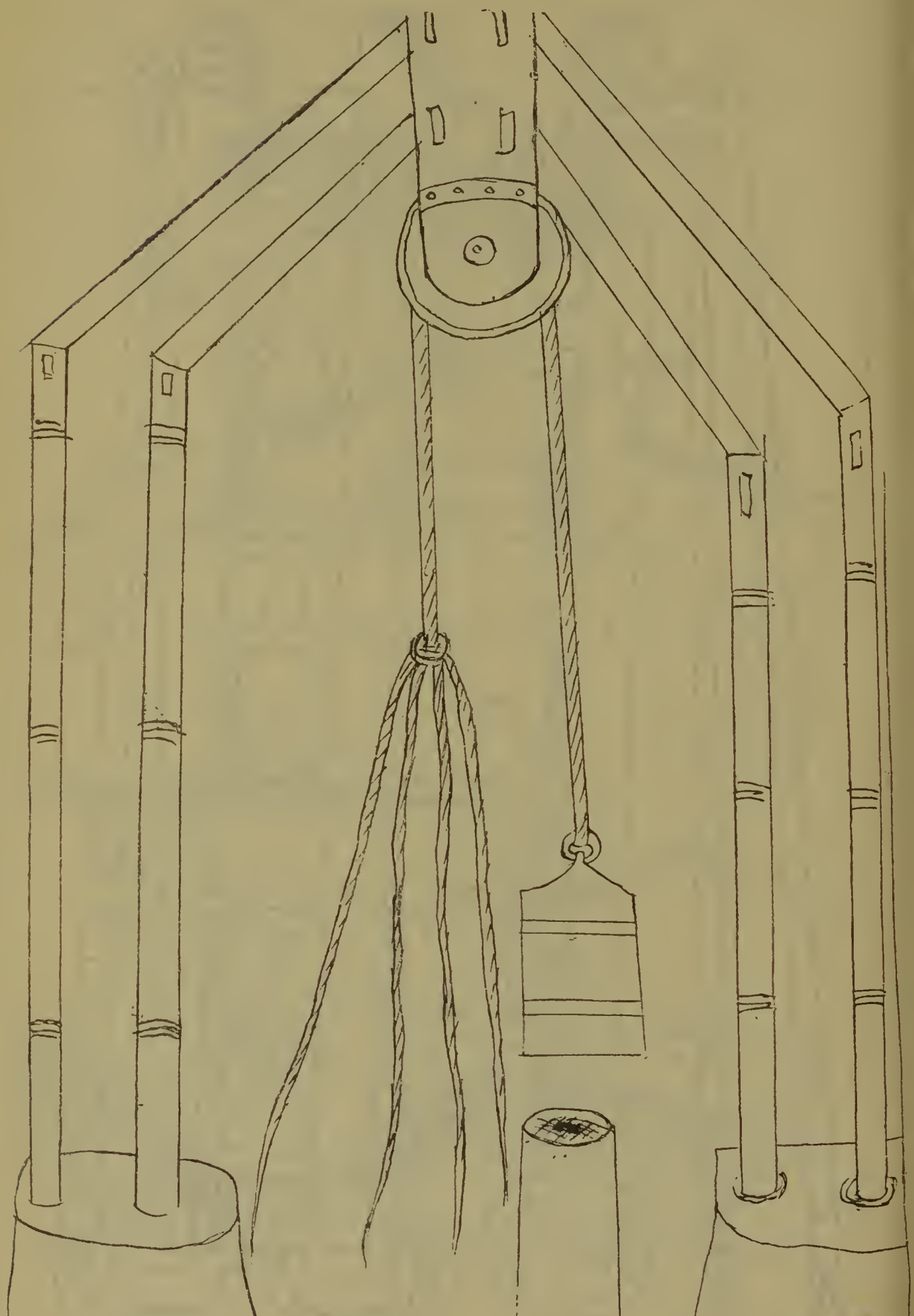


Fig. 18 (f° 37, verso). — *Mouton.*



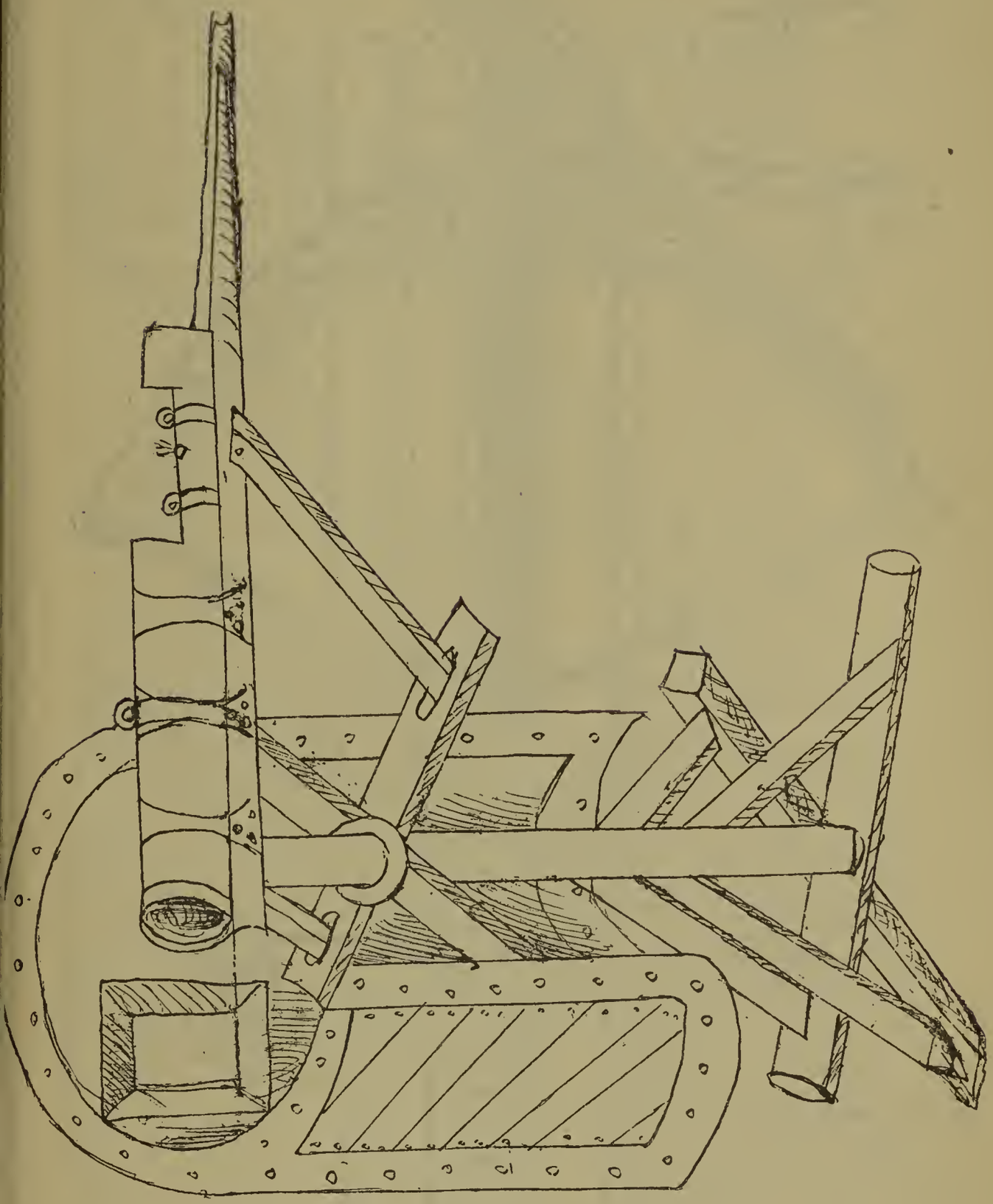


Fig. 20 (f° 40, recto). — *Grande arbalète à rouet.*

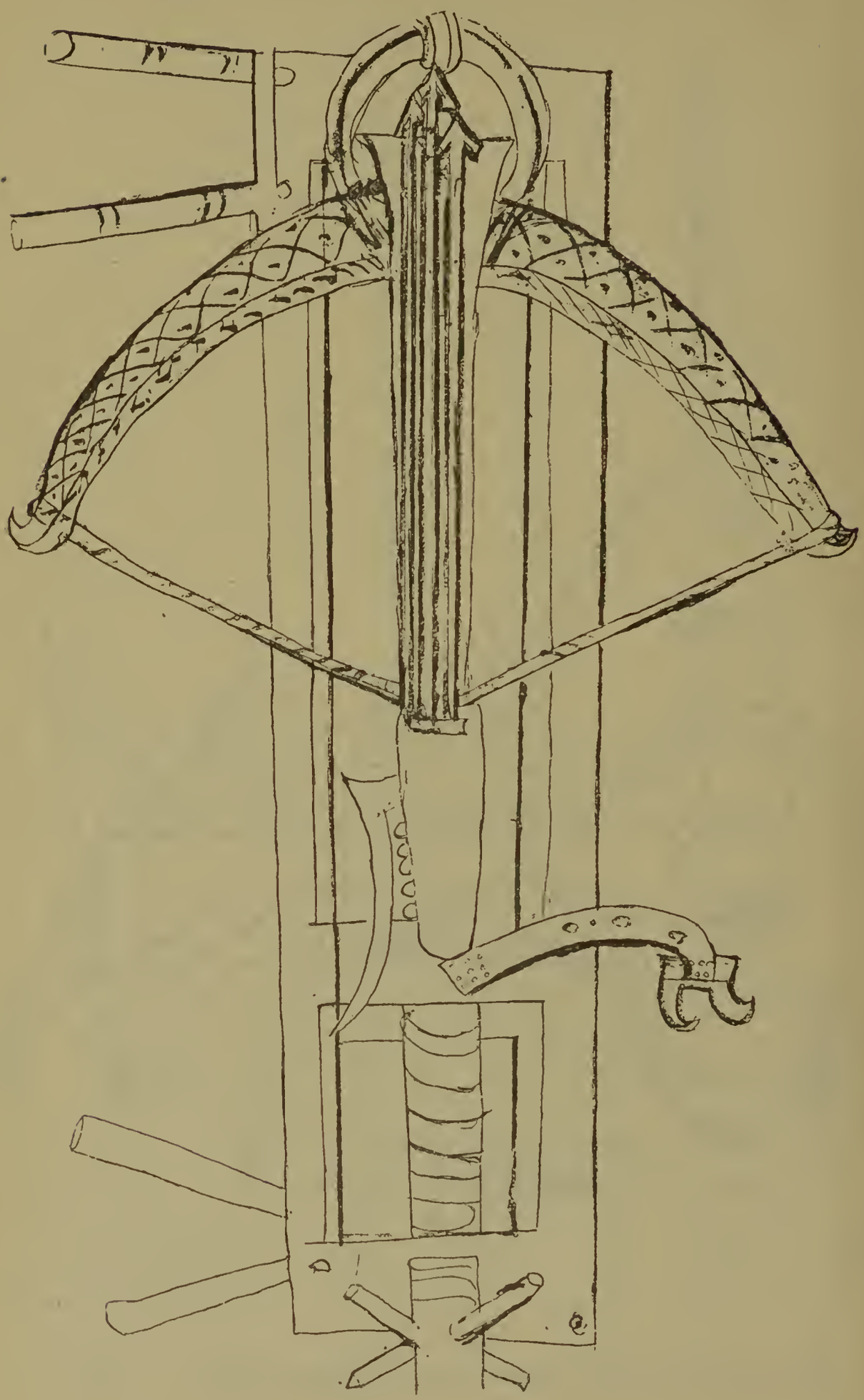
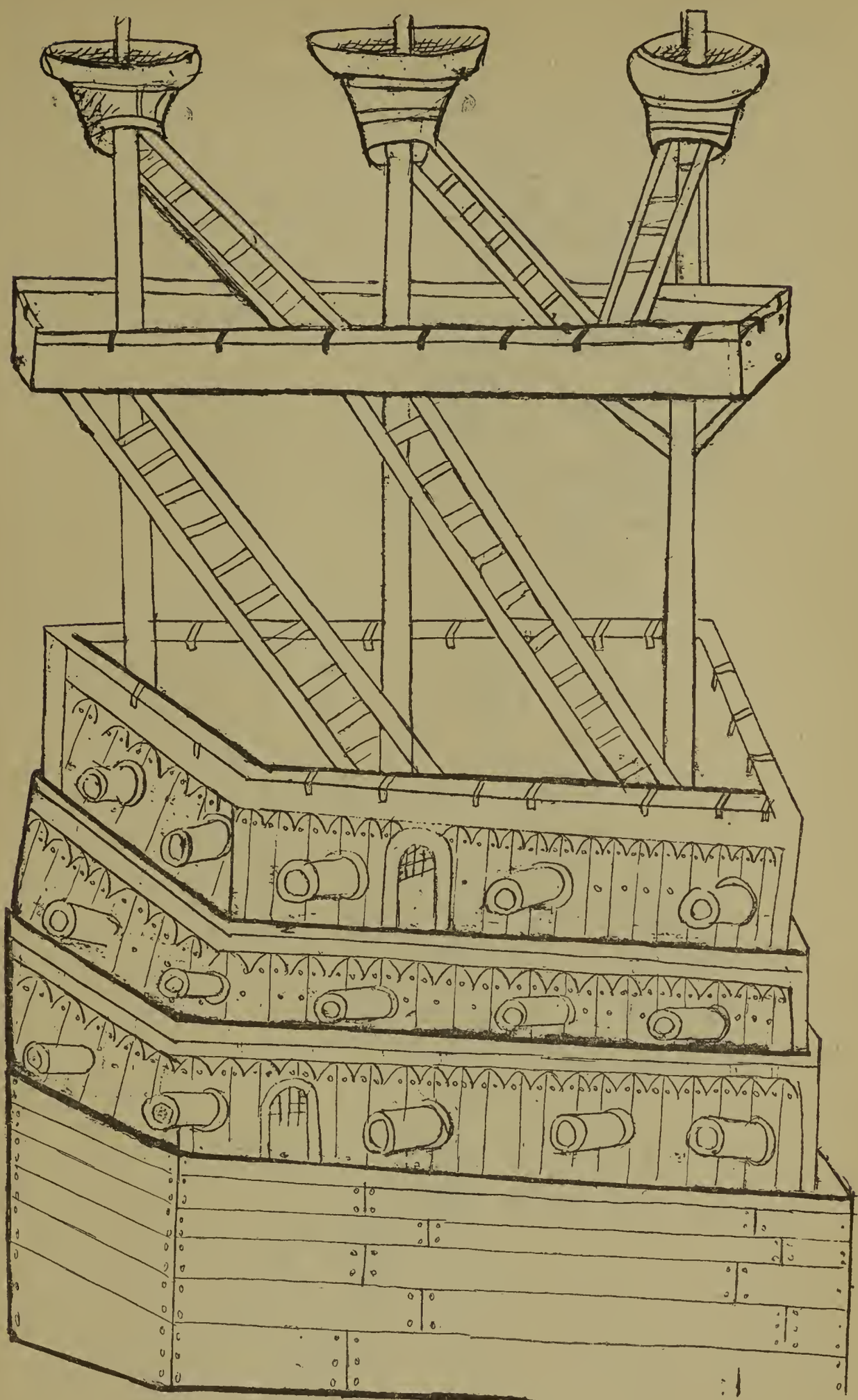


Fig. 21 (f° 41, recto). — *Tour munie d'artillerie avec hunes.*



L'aspect général rappelle celui de quelques engins de notre temps, tel que *le Hoche*, navire cuirassé.

Fig. 22 (f° 43, recto). — *Chariot de guerre portant deux canons opposés.*

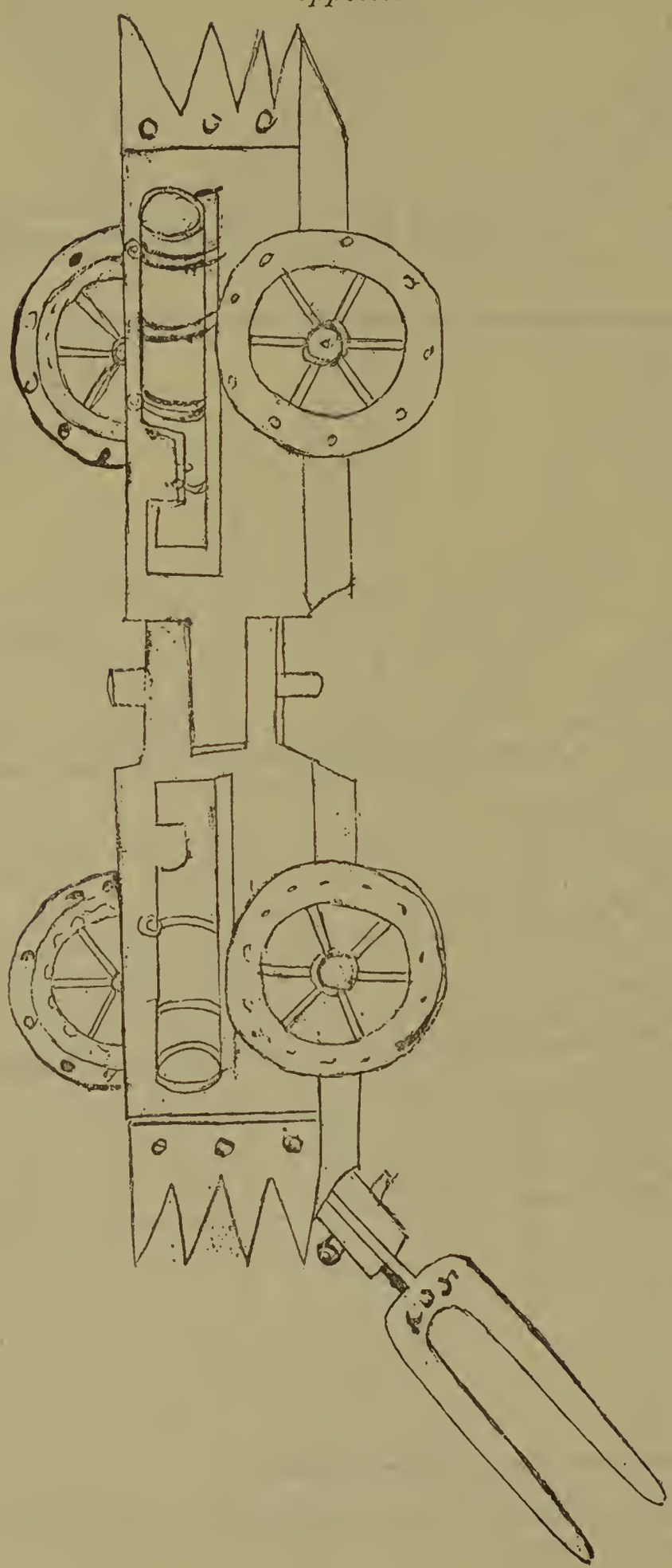


Fig. 23 (f° 43, verso). — *Couleuvrine blindée.*

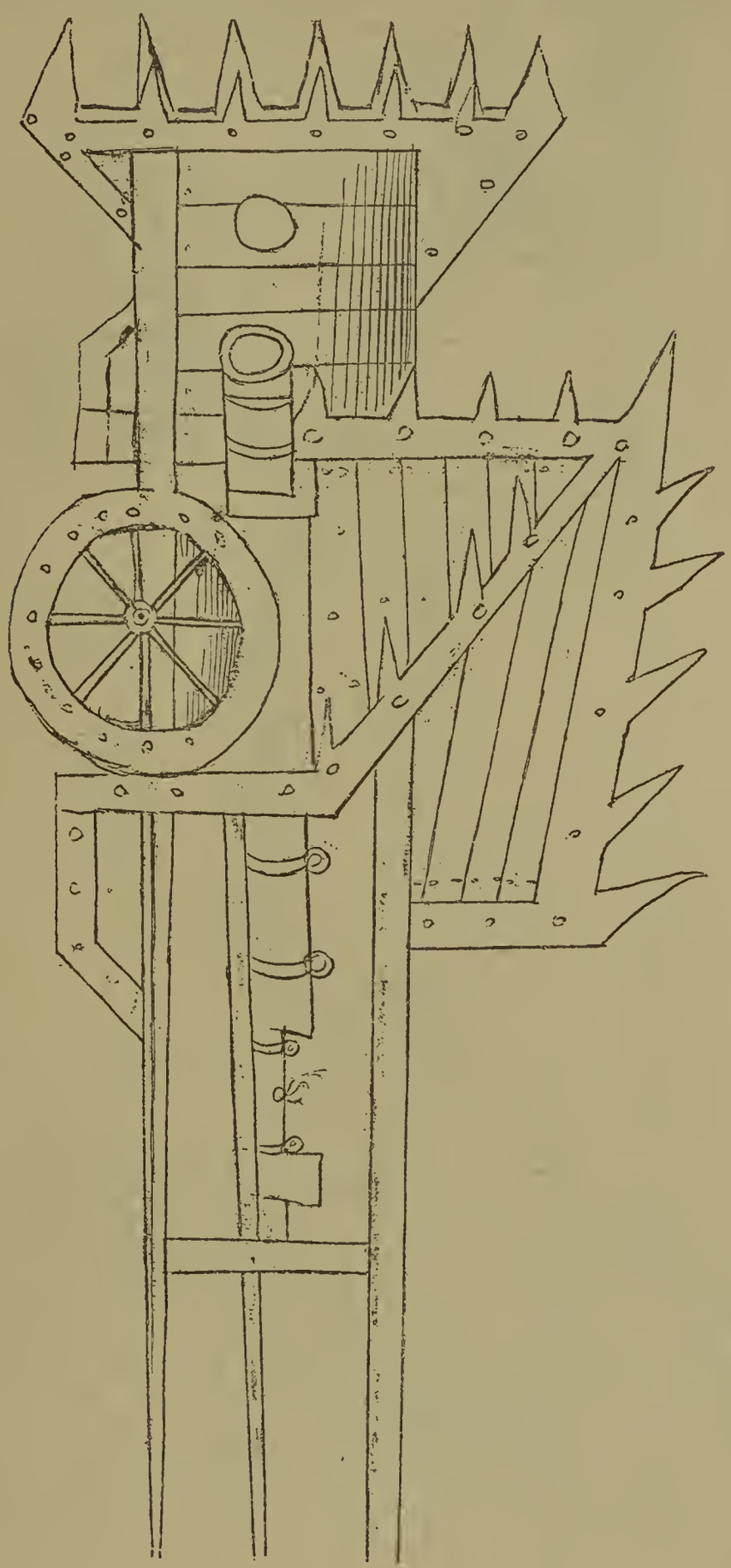


Fig. 24 (f° 44, recto). — *Navire cuirassé avec canons.*

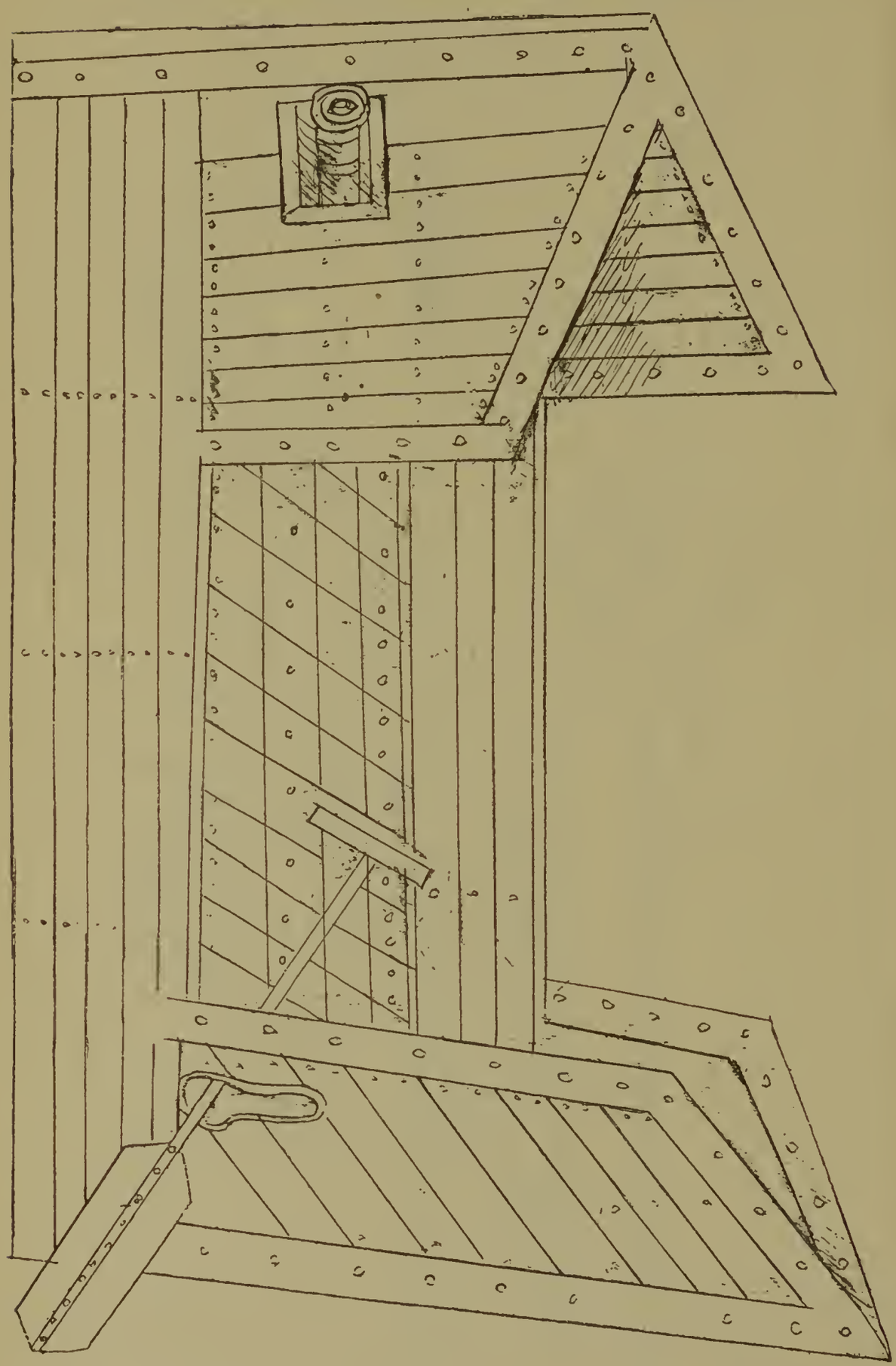
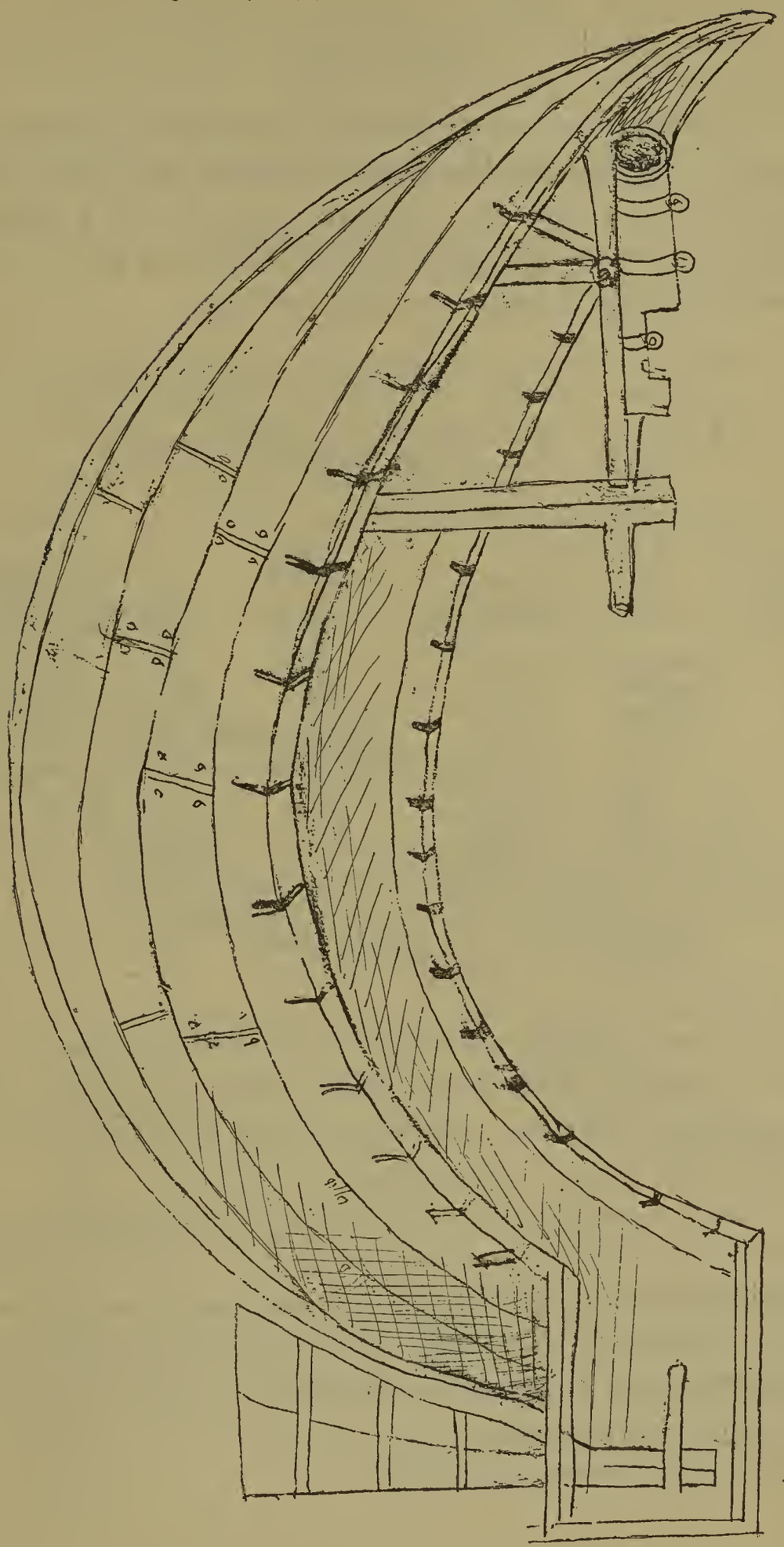


Fig. 25 (f° 44, verso). — *Canonnière.*



II. — Manuscrit latin 197 de Munich. Second cahier.

Ce cahier porte sur chaque folio une double indication, que j'ai reproduite. Les légendes latines ont été retranscrites, les unes par moi, les autres par M. Ch. Langlois, chargé de cours à la Faculté des Lettres de Paris; je les donne avec leurs fautes, sans corrections.

Fig. 26 (f° 14-13, verso). — *Bombarde disposée en mortier.*

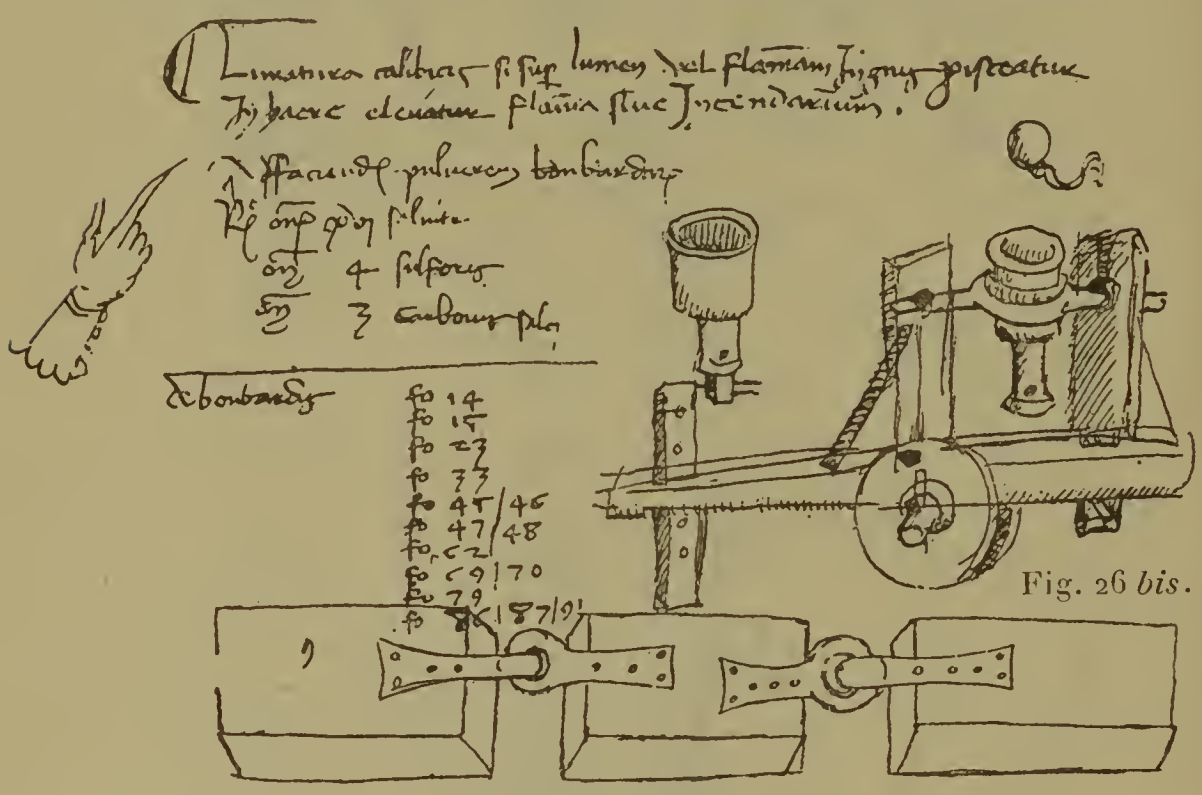


Fig. 26 *bis*.

C'est un croquis représentant la bombarde cerclée de fer et ajustée verticalement sur tourillons, entre deux montants. L'affût est mobile sur roues et pourvu à l'arrière d'une hausse à cheville.

A côté, à gauche, se trouve dessinée une seconde bombarde, dont la chambre à poudre semble arrêtée en arrière à l'aide d'une cheville, sans doute pour empêcher le recul.

Au-dessous (26 *bis*) trois blocs de bois, assemblés par des ferrements et qui appartiennent à un autre appareil, tel qu'un jeu de pontons.

Au-dessus, deux inscriptions :

Limatura calibicis si super lumen vel flammam ingnis projsciatur in haere elevatur flamma sive incendarium.

« La limaille d'acier, projetée sur une lumière ou sur un feu, produit une grande flamme ou incendie. »

Ad faciendum pulverem bombardarum :

R[ecipe] onc. XVI salnitri.
onc. 4 sulforis.
onc. 3 carbonis salci.

« Pour préparer la poudre à canon :

16 onces de salpêtre.
4 onces de soufre.
3 onces de charbon de saule. »

Fig. 27 (f° 15-14 recto). — *Modèles de canons* (*bombardes*).

L'un des modèles offre une volée cylindrique; l'autre, tronconique. Chacun est représenté deux fois, vide et pourvu de son projectile. On voit que ce dernier n'était pas enfoncé dans la pièce, mais qu'il sortait à moitié de la bouche.

Les projectiles sont incendiaires et représentés séparément à côté. L'un est creux et rempli de matière combustible, enflammée au centre; l'autre semble plein et recouvert extérieurement d'un enduit inflammable. On voit qu'il ne s'agit pas de projectiles explosifs.

Entre deux, on voit la bague, destinée à retirer le boulet et à fixer la mèche qui mettait le feu.

Au-dessus, à gauche, une couronne (signe de la dédicace à un prince ou autre personnage, *voir* p. 437) semblable à celle qui orne les feuilles du Ms 7239 de Paris.

Au-dessous de cette figure, il y a deux inscriptions : la première est relative à la préparation de la poudre, sur laquelle elle donne de singuliers renseignements :

Pulvis sulfur et carbo sue(b)tiliter constat cum sall(n)itro et postea quando vis quod magis accentatur, misce cum dicta pulvere aquam arç(d)entem, in una libra oncias quatuor, et postea a sole dessicatur bene. Et [si] non habes de aqua ardente, accipe de aceto et misce cum ea et postea dessicatur pulvis. Et melius est canfora quam acetum. Arsenicus mistus cum pulvere magis emittitur lapis.

« La poudre consiste en soufre et charbon finement (mêlés) avec du sel de nitre. Si vous voulez la rendre plus combustible, ajoutez-y de l'eau ardente (eau-de-vie) : pour 1 livre, 4 onces; puis séchez bien au soleil. Si vous n'avez pas d'eau ardente, prenez du vinaigre, faites le mélange avec et séchez ensuite la poudre. Le camphre vaut mieux que le vinaigre. L'arsenic (sulfuré) étant mêlé avec la poudre, la pierre (boulet) est lancée plus loin. »

Puis vient un long article sur les canons, débutant par ces mots :

Bombarda est pater omnium instrumentorum ac machinarum et cunctorum ingeniorum precipitantium ;

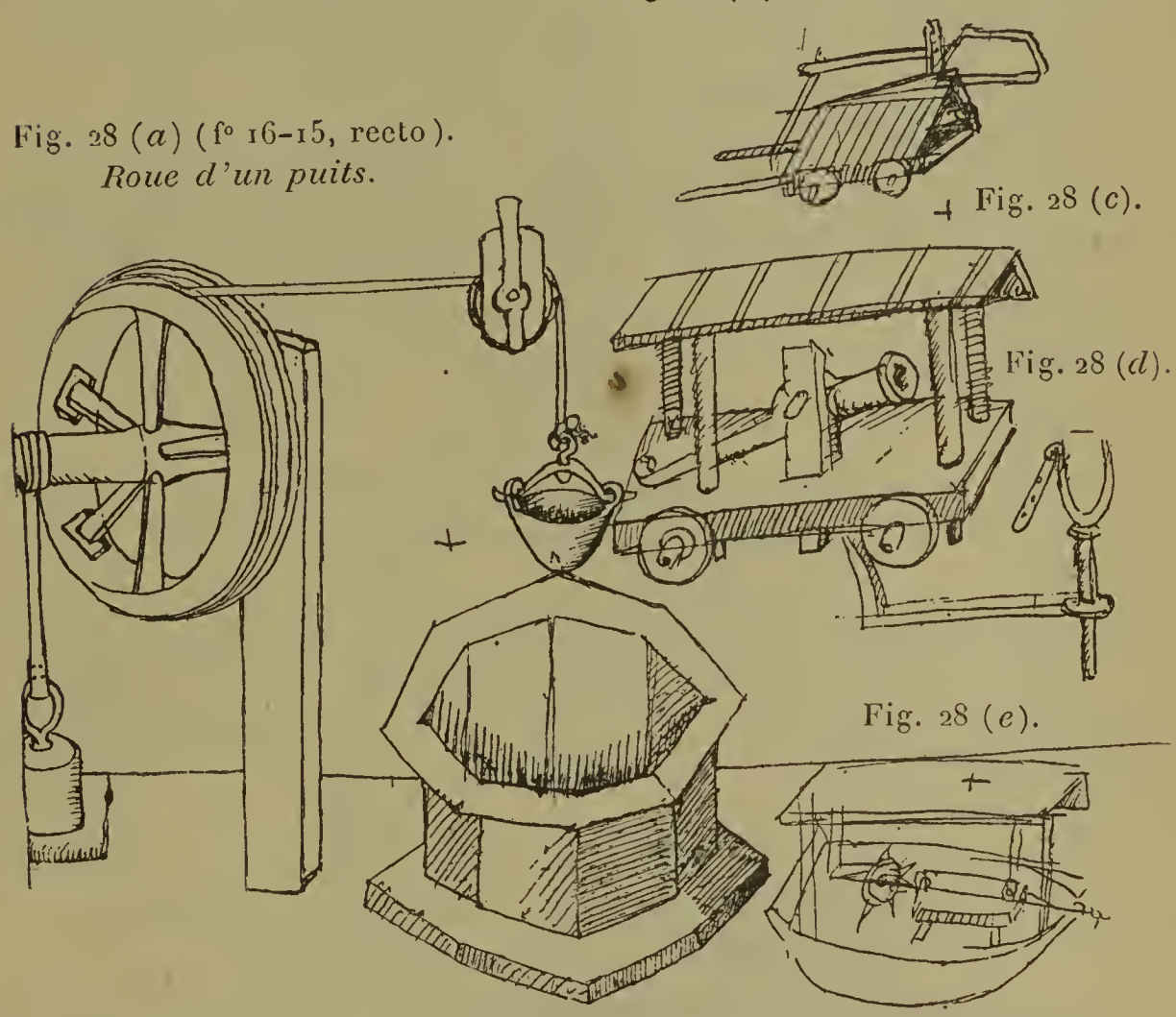
« Le canon est le principal de tous instruments, machines et engins de jet »;

Puis on parle de son métal, de ses projectiles, de sa

division en plusieurs morceaux pour le transport, de son affût, etc.; le tout, ce semble, tiré d'un Traité spécial rédigé par Marianus Jacobus, traité qui n'a pas été signalé jusqu'ici, à ma connaissance.

Fig. 28 (*b*). — *Canon et mantelet*.

Fig. 28 (*a*) (f° 16-15, recto).
Roue d'un puits.



(*a*) A droite, une *roue* sur laquelle s'enroule, par l'intermède d'une poulie, un câble qui fait monter un seau du fond d'un puits octogonal. — L'axe de la roue est mis en rotation par un autre câble terminé par un contrepoids. C'est la figure fondamentale de la page.

A gauche, de haut en bas :

(*b*) Un *canon,* protégé par un mantelet qui le cache, avec paroi mobile en avant, destinée à être soulevée au moment du tir; dessin ébauché.

(*c*) Un autre appareil semblable, dont le toit n'enveloppe pas le canon. Celui-ci est pourvu d'une longue queue (*cerbotana*).

(*d*) Un *collier,* qui semble destiné à supporter un canon, dont l'axe vertical du collier permettrait, par sa rotation, de varier l'orientation dans le plan horizontal. L'arc convexe postérieur servait au pointage [voir *fig.* 42 (*b*)].

(*e*) Un *bateau recouvert d'un toit,* qui protège un appareil dont dessin n'est qu'ébauché, probablement un canon sur affût fixe.

Les figures relatives à l'artillerie ont été ajoutées sur la page qui renfermait déjà la *fig.* 28 (*a*); elles forment une série indépendante avec les *fig.* 26, 27, 29 (*a*), (*c*), (*d*), etc., 30, 35 *bis,* 36 *bis,* 37 *bis,* 38 *bis*, 41 (*a* à *i*), toutes dessinées ou esquissées grossièrement;

Tandis que les *fig.* 28, 29 (*b*), 30 *bis*, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 appartiennent à une première série relative à des appareils élévatoires, série exécutée avec plus de soin et qui constituait sans doute le cahier original.

Fig. 29.

(*a*) *Canons sur affût.*— Les affûts sont à deux roues, pourvues d'une hausse à cheville. L'un est muni d'une flèche; l'autre de deux brancards.

(*b*) *Roue élévatrice* d'un baquet. — « Elle sert pour monter de l'eau, des pierres, du sable, de la chaux. La corde enroulée sur la circonférence monte les poids plus vite; sur l'axe, avec moins d'efforts, mais plus lentement. »

Appareils divers, savoir :

(*c*) *Un mantelet précédé d'un vase incendiaire* (voir *fig.* 59 *b*).

(*d*) *Un trébuchet pour lancer des pierres.*

(*e*) *Un canon sur affût, à quatre roues, arrondi à l'arrière.*

(*f*) *Un arc avec sa flèche incendiaire,* ébauché, et un *pieu.* Au-dessous une *série de pieux* et un *maillet* pour les enfonçer.

(*g*) *Une suite de pontons,* sur roues, assemblés par de grands clous; ceux-ci sont arrêtés en dessous par une broche, d'après un système figuré séparément.

(*h*) *Une arme à feu de forme allongée,* avec projectiles.

Suivent ces mots : « Dès que les chevaux sentent le feu, ils prennent la fuite. »

Fig. 29 (f° 21-19, verso).

Cette feuille porte des figures très nombreuses, ajoutées successivement sur une page où l'on avait retracé d'abord la roue élévatrice.

Fig. 29 (*a*). *Canons sur affûts*

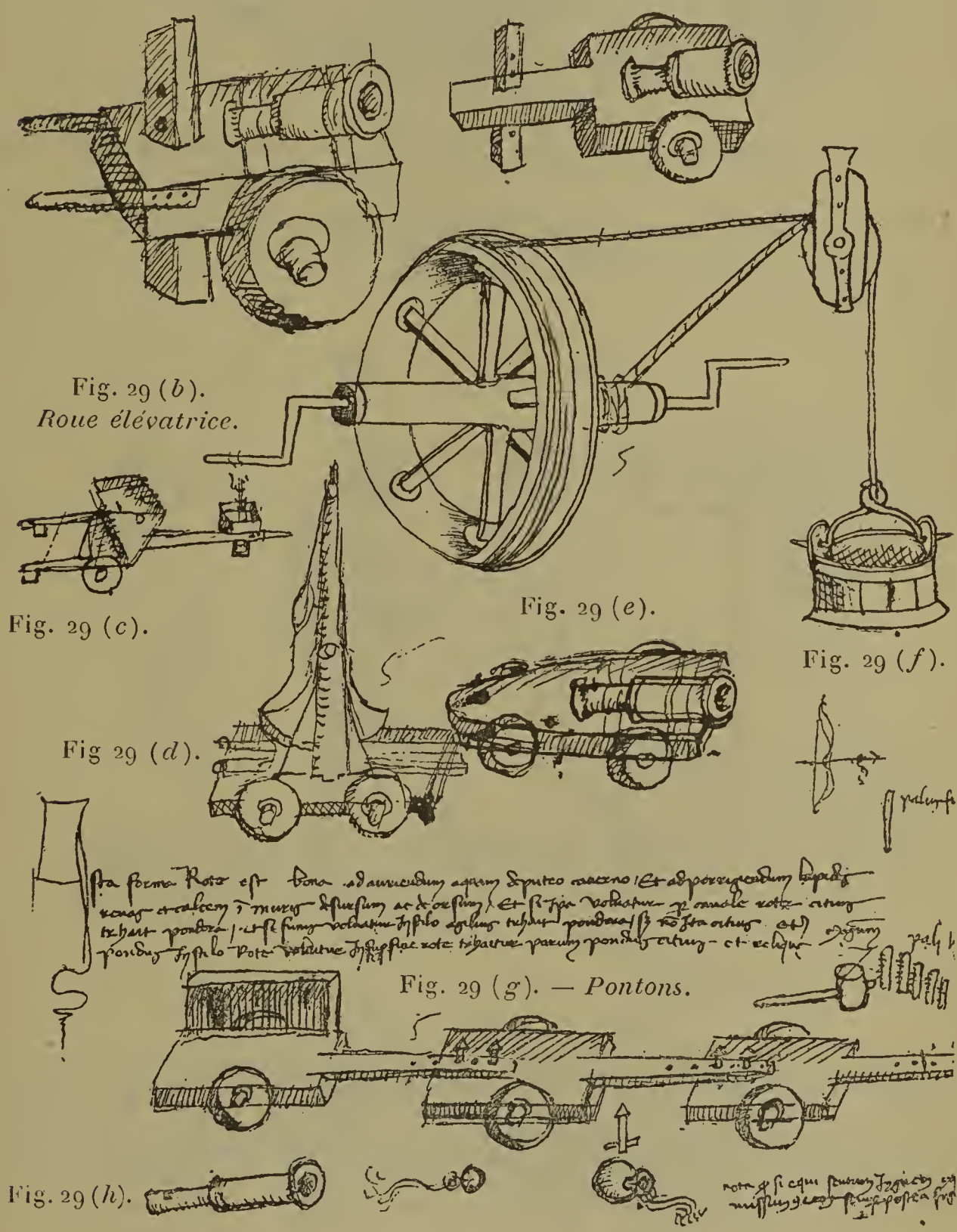


Fig. 29 (*b*). *Roue élévatrice.*

Fig. 29 (*c*).

Fig. 29 (*d*).

Fig. 29 (*e*).

Fig. 29 (*f*).

Fig. 29 (*g*). — *Pontons.*

Fig. 29 (*h*).

Fig. 30 (f° 21-20, verso). — *Appareil d'attaque à croc,* avec treuils, mantelet, etc. tiré par l'arrière (voir *fig.* 35 *bis*).

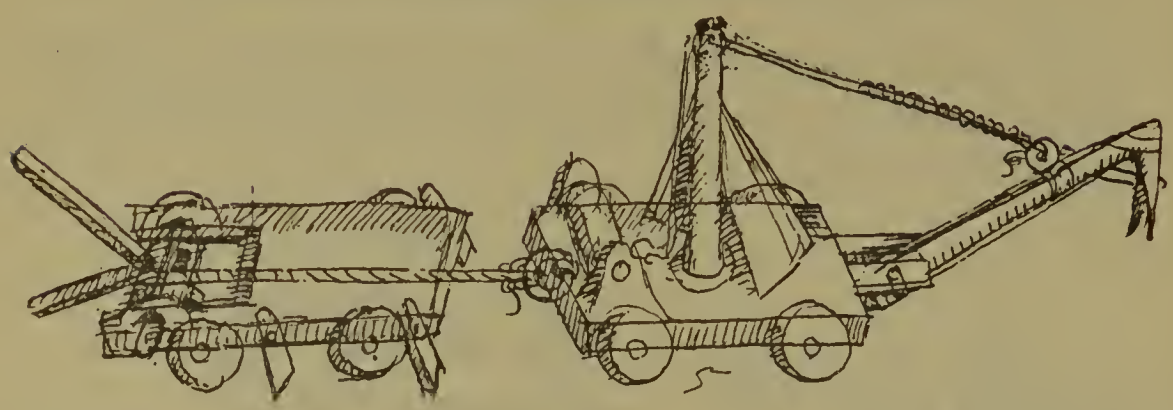


Fig. 30 *bis.* — *Machine élévatoire d'un puits,* avec chaîne de fer, engrenage et treuil. — C'est la machine principale de la page.

La légende en explique l'emploi; elle ne présente rien de particulier qui mérite traduction.

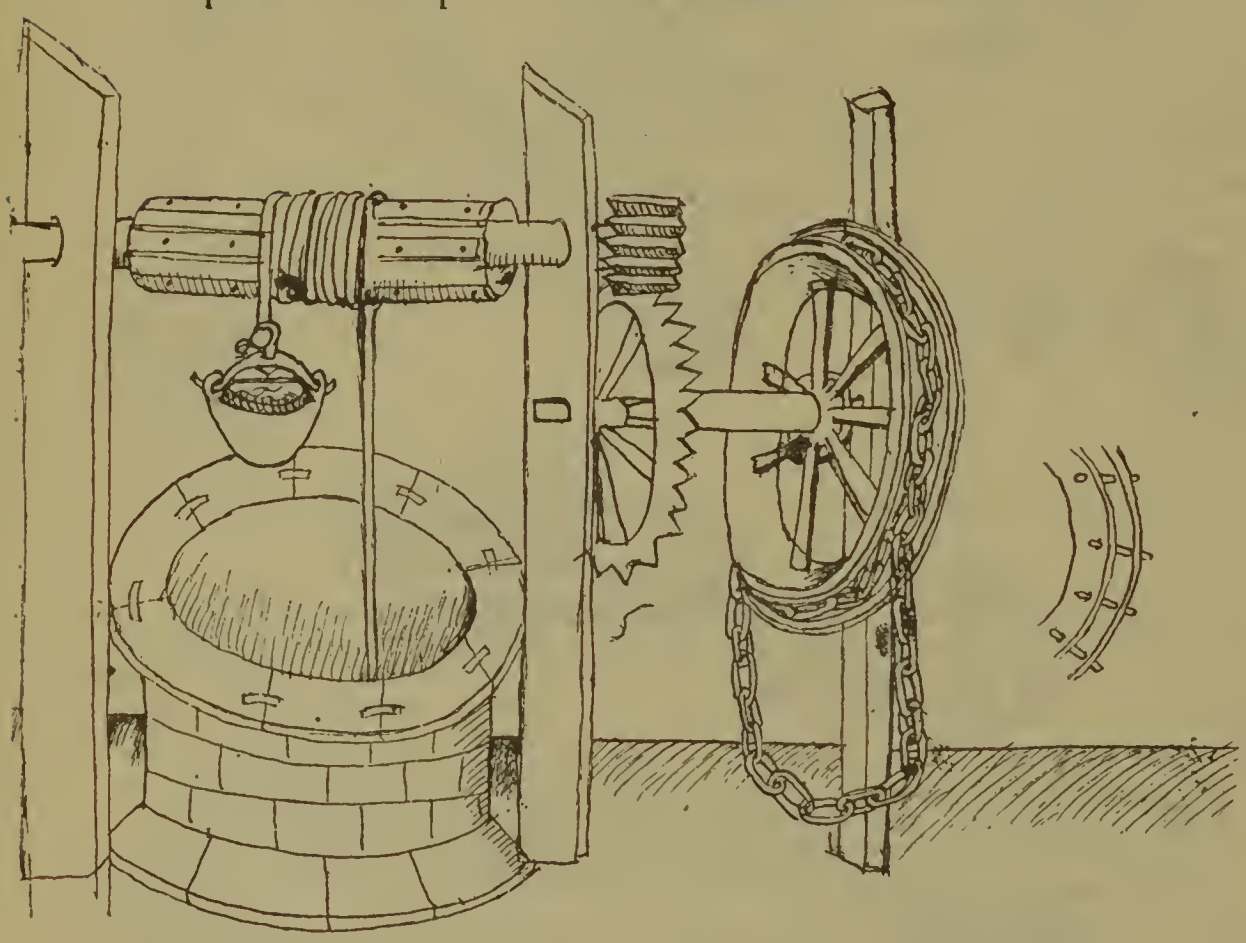


Fig. 31 (f° 32-22, recto). — *Homme au cabestan.*

Fig. 32 (f° 32-22, verso). — *Machine élévatoire montée sur chariot,* avec double effet (voir *fig.* 3).

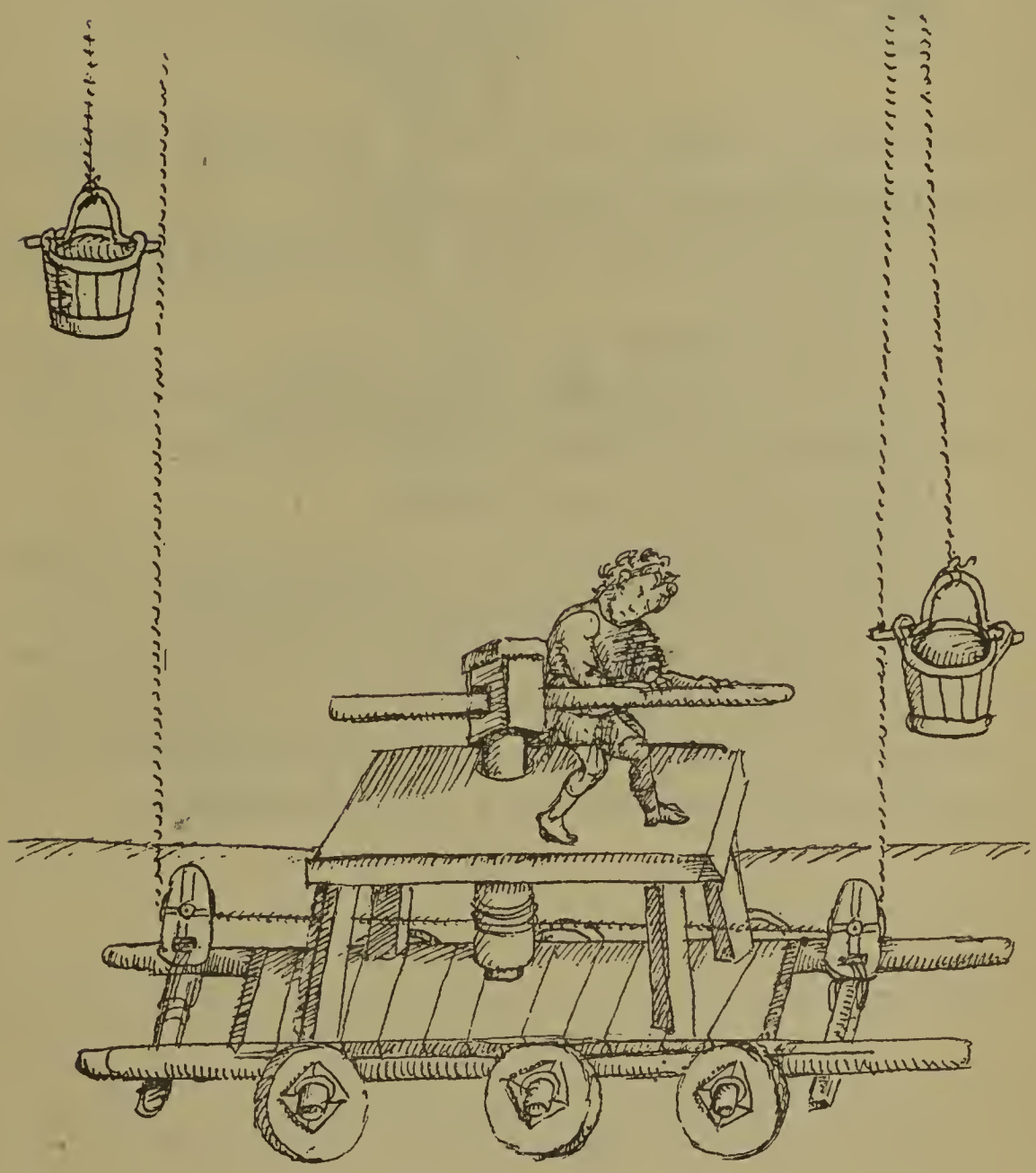
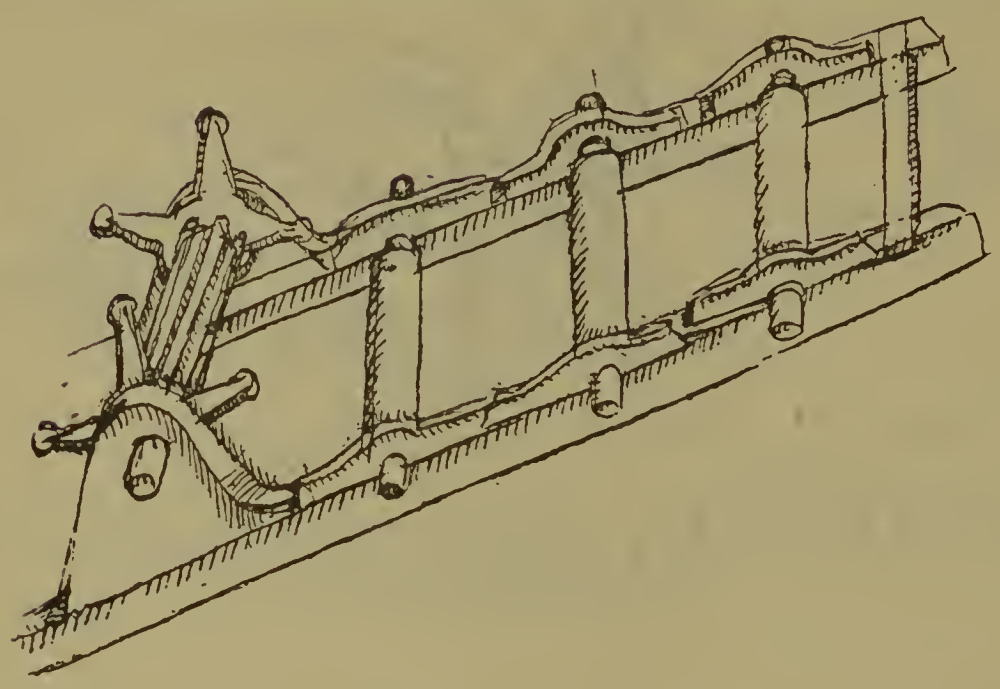


Fig. 33 (f° 33-23, verso). — *Appareil de traction à rouleaux.*



Je relève au folio 23-21 recto, l'inscription suivante, relative aux effets de l'arsenic sulfuré :

Arsenicus mistus cum pulvere magis alongie proiscitur lapis bombarde.

Diav (o) lo aj (u) taci tu. Amen.

« L'arsenic (sulfuré) étant mélangé à la poudre, le boulet de pierre de la bombarde est lancé plus loin.

» Que le diable te vienne en aide. »

Le sulfure d'arsenic donne sans doute plus de vivacité à la poudre, comme on le sait aujourd'hui du sulfure d'antimoine, employé dans certaines amorces. Mais la poudre devient en même temps brisante, ce qui ne tarda pas à être remarqué (*voir* plus loin, p. 500). La dernière ligne de la légende semble faire allusion à cette circonstance.

Fig. 34 (f° 36-26, recto). — *Banc à vis* pour fixer à une hauteur déterminée une roue à engrenage.

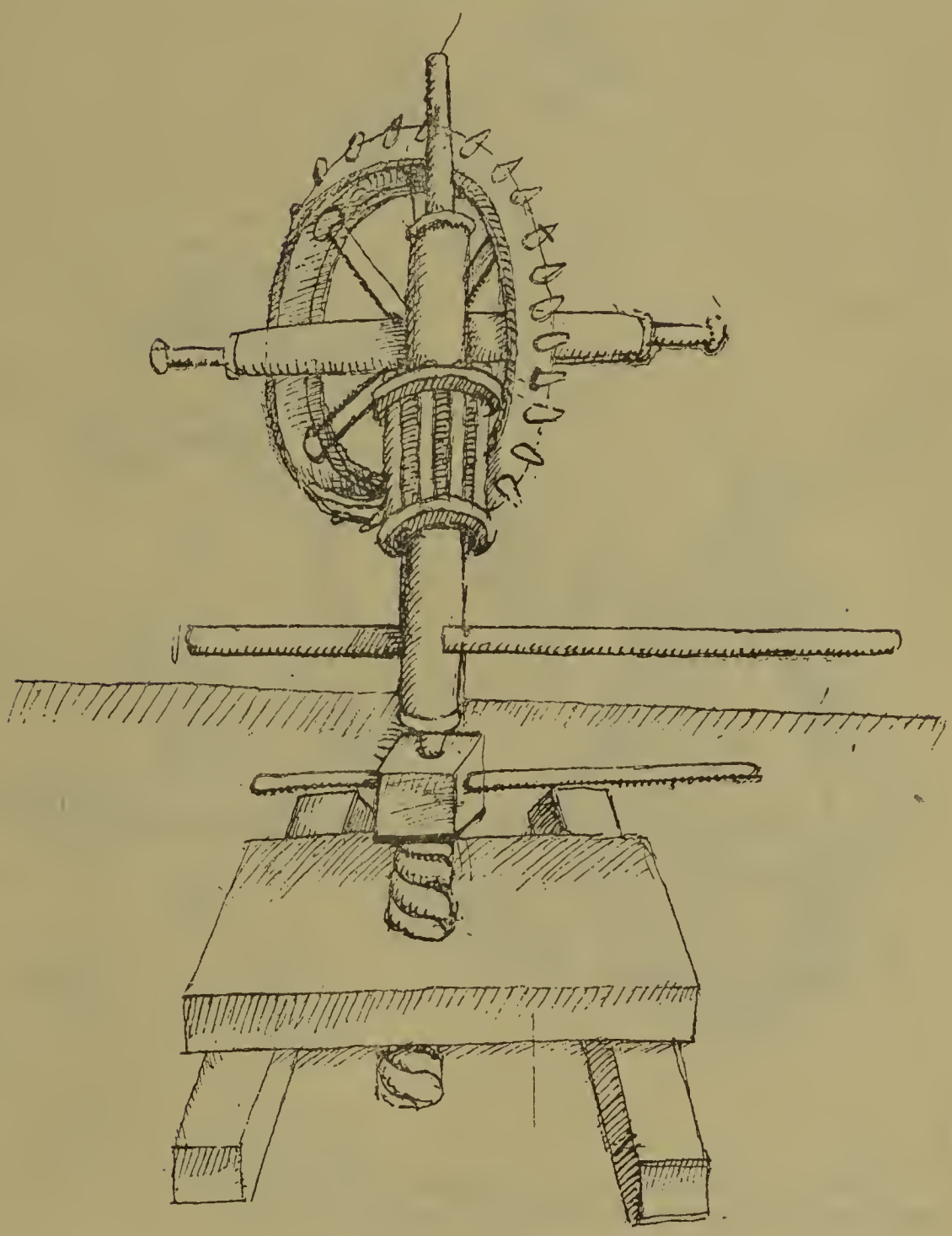


Fig. 35 (f° 25-30, recto). — *Domptage d'un buffle.*

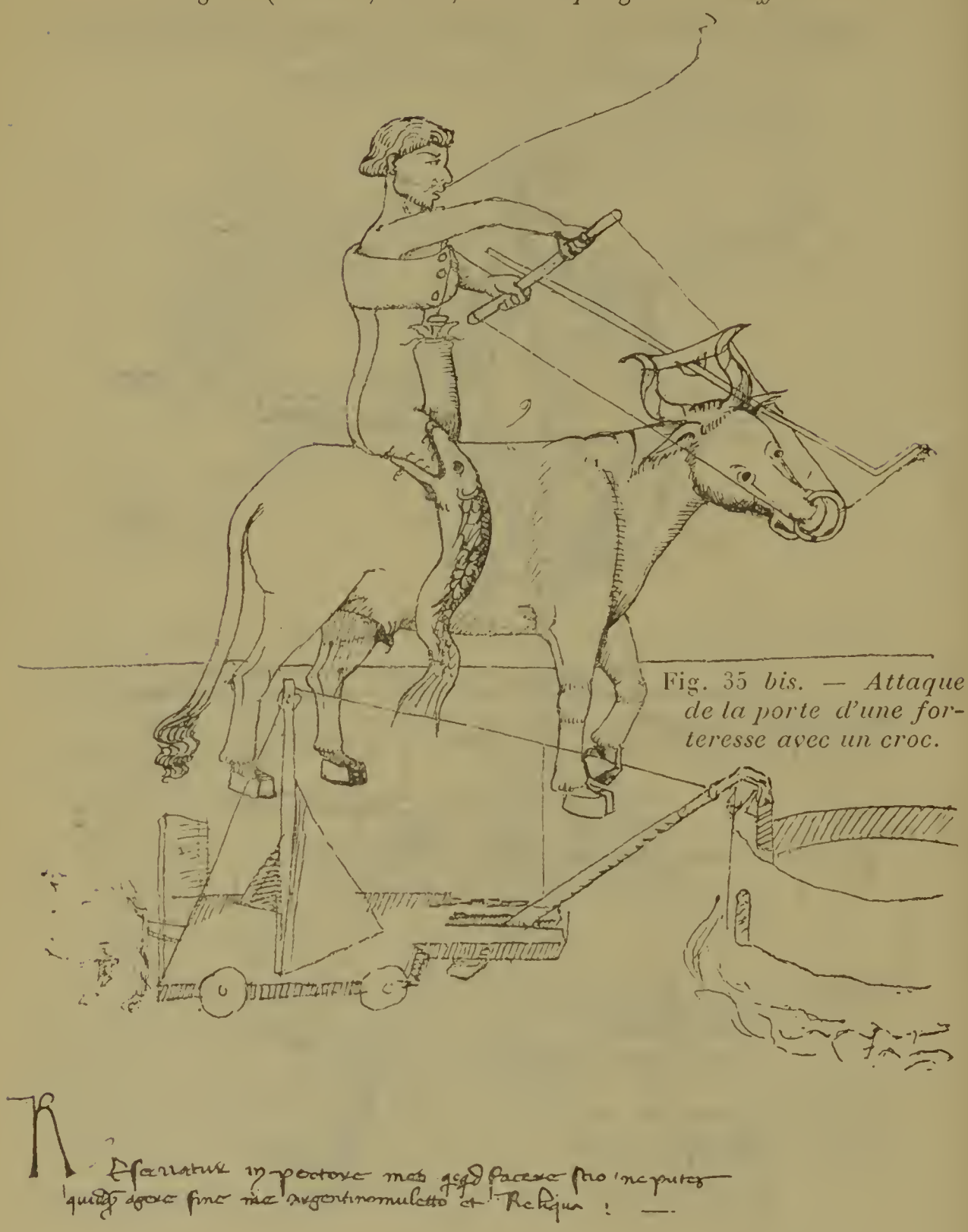


Fig. 35 *bis.* — *Attaque de la porte d'une forteresse avec un croc.*

Au-dessous, on lit :

Reservatur in pectore meo quicquid facere scio ne putes quidquam agere sine me argentino muletto et reliqua.

« Je garde en réserve ce que je sais faire ; ne crois pas que je fasse rien sans en recevoir le prix. »

Réflexion personnelle de l'ingénieur.

Fig. 36 (f° 25-30, verso). — *Soufflerie d'un fourneau mue par une roue à augettes.*

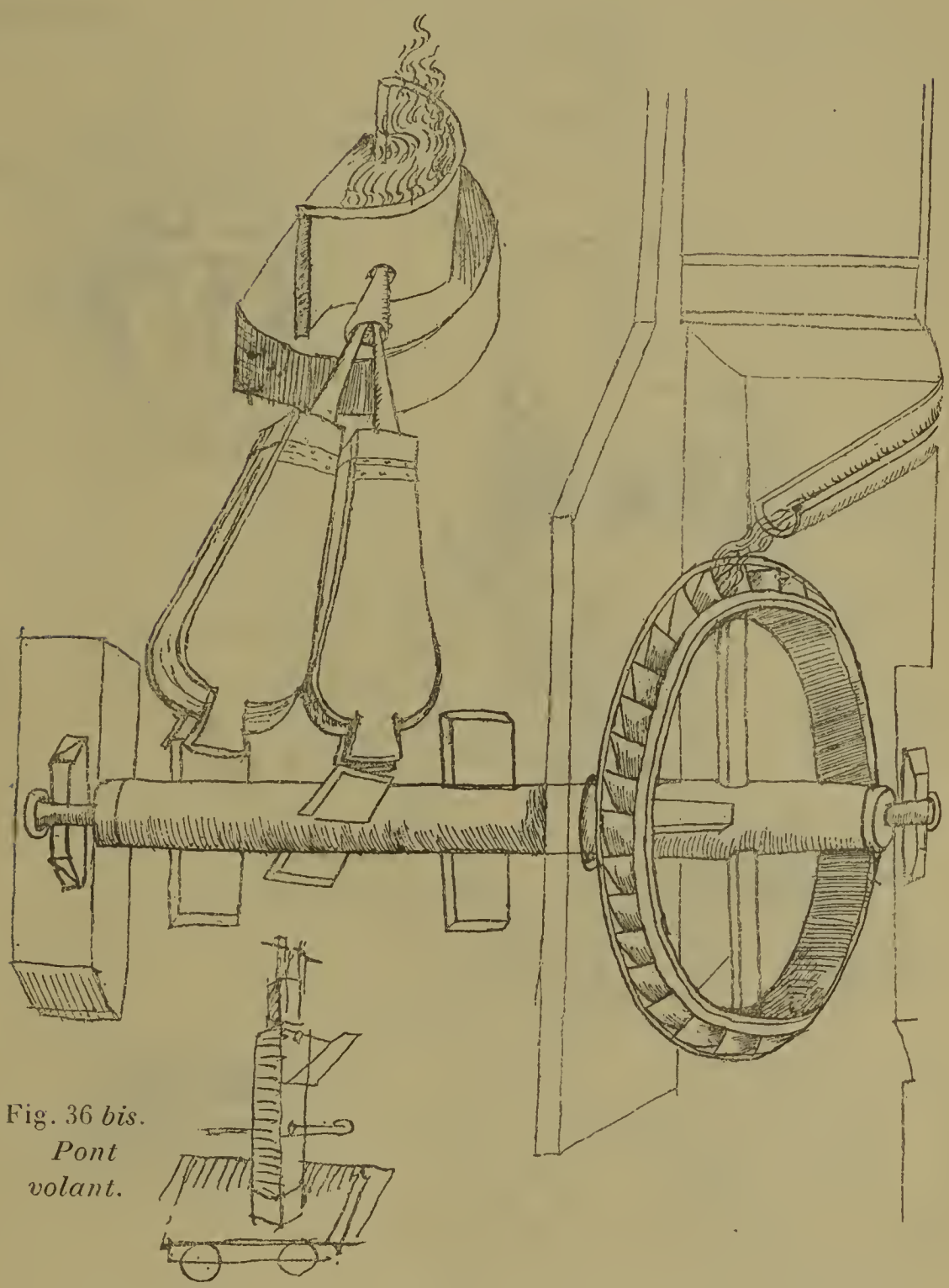


Fig. 36 *bis*. *Pont volant.*

Fig. 37 (f° 27-32, recto). — *Modèles de cheminées.*

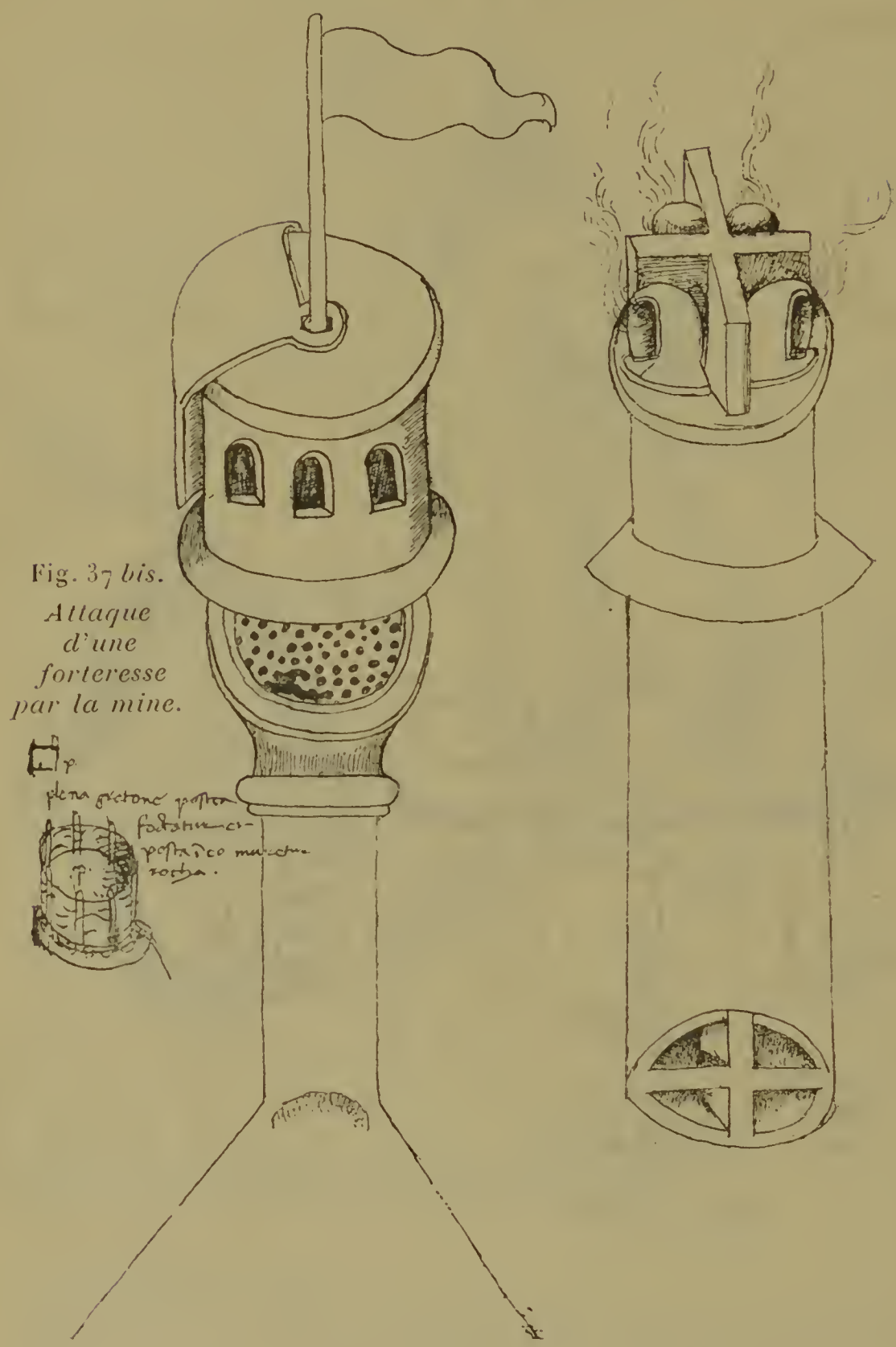


Fig. 37 *bis.* *Attaque d'une forteresse par la mine.*

Fig. 38 (f° 30-35, verso). — *Roue pour élever l'eau.*

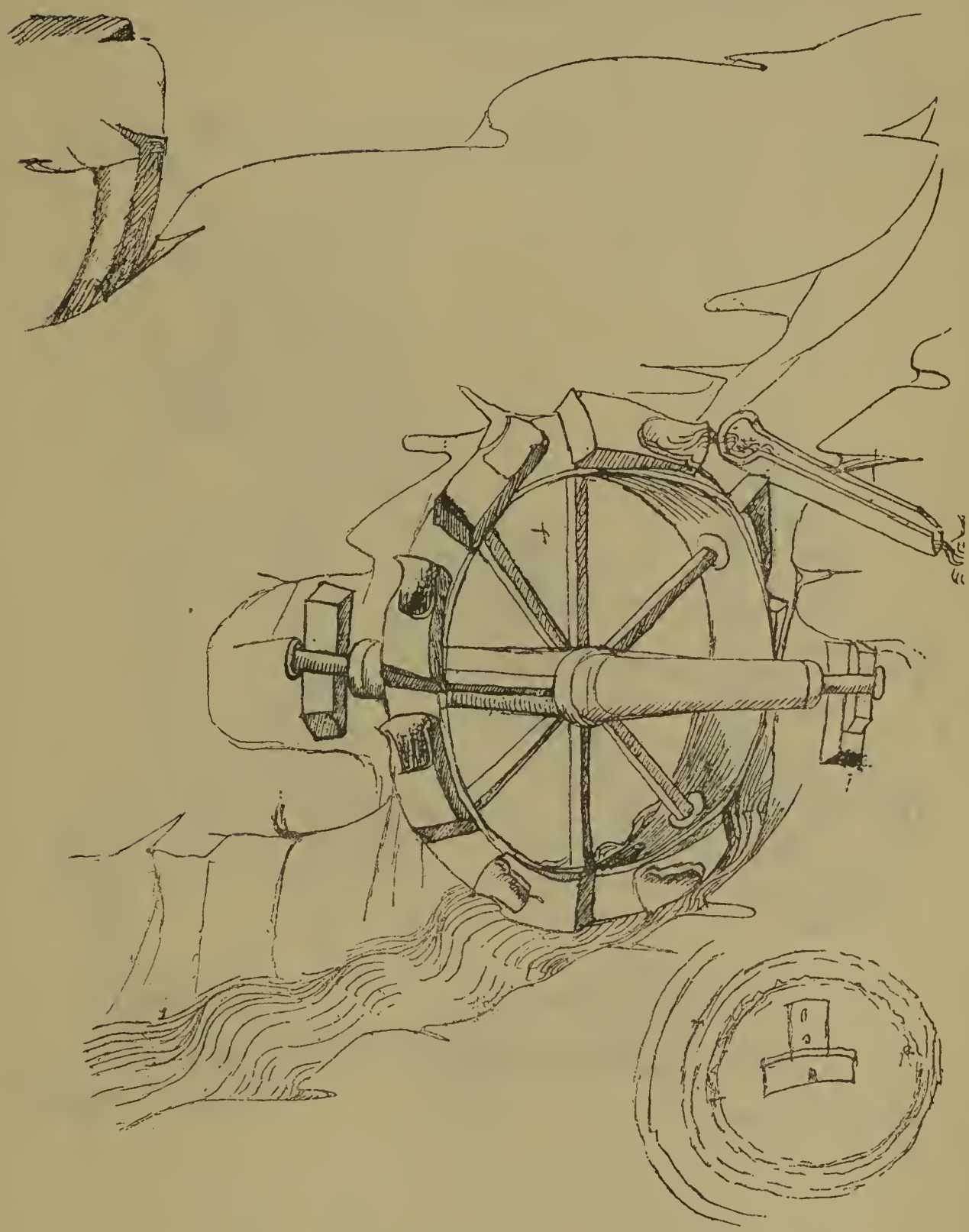


Fig. 38 *bis*. - *Forteresse.*

Fig. 39 (f° 31-36, recto). — *Roue tournant par l'action de l'eau et élevant l'eau* au moyen d'une seconde roue.

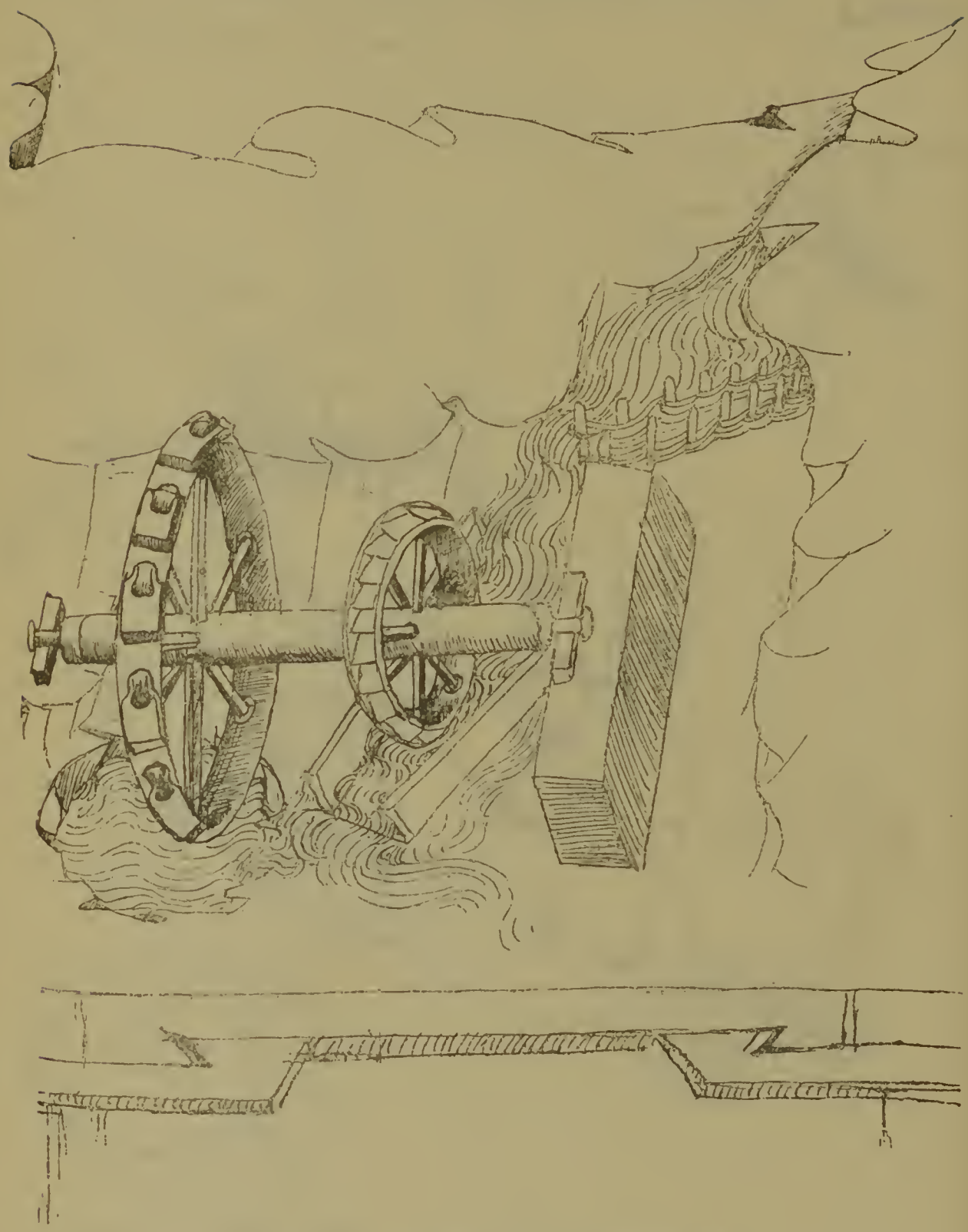


Fig. 39 *bis*. — *Dessin d'un assemblage.*

Fig. 40 (f° 37-27, recto). — *Roue élévatrice mue par le poids d'un homme.*

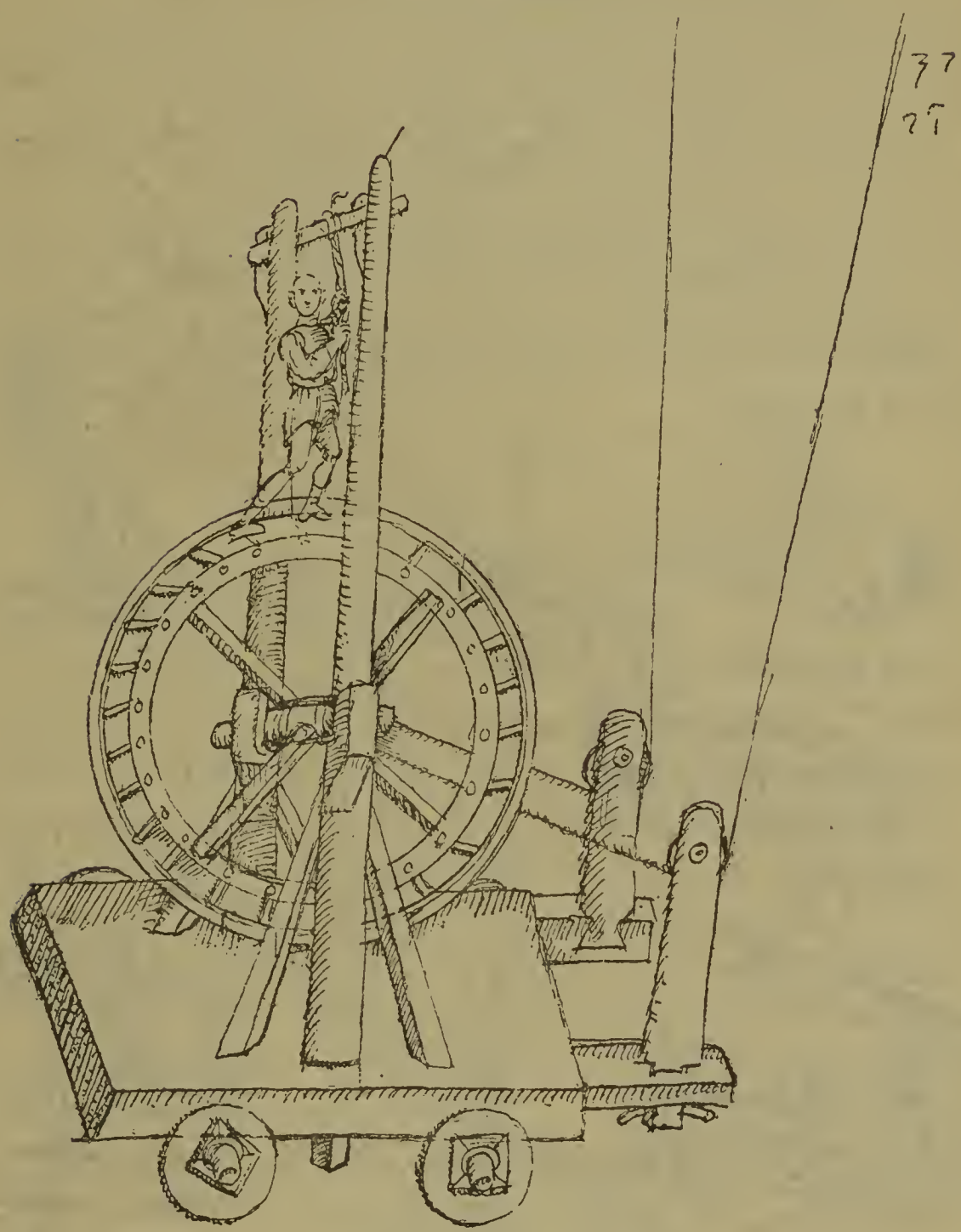


Fig 41 (f° 38-33, recto) (*a*). — *Grande arbalète* ébauchée (*voir* la *fig.* 20).

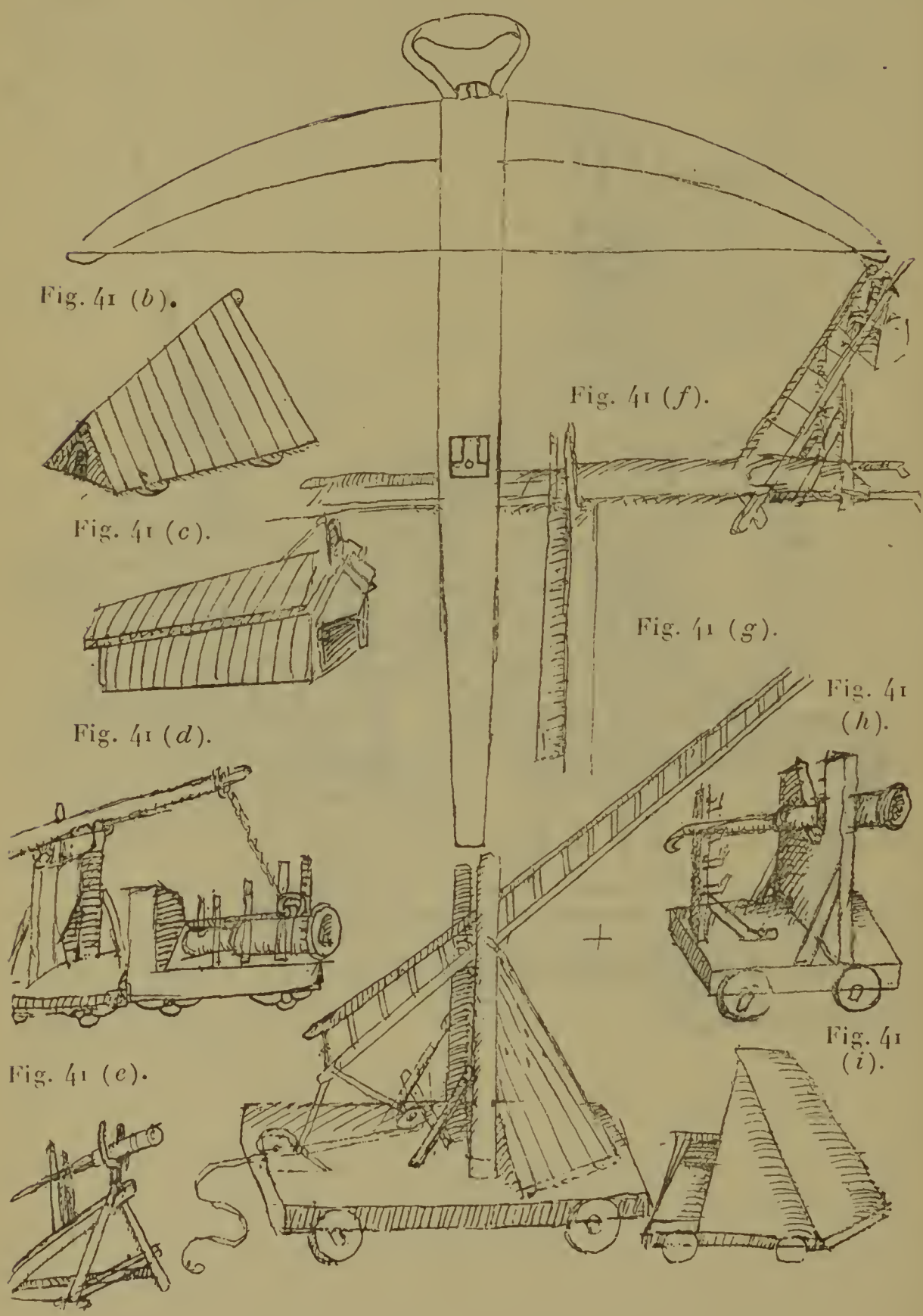


Fig. 41 (*b*). — *Mantelet à roues.*

Fig. 41 (*c*). — *Autre mantelet à murs verticaux.*

Fig. 41 (*d*). — *Grue soulevant un canon sur son affût.*

Fig. 41 (*e*). — *Canon à queue* (cerbotane), avec hausse, porté sur un étrier et élevé sur trois pièces de bois.

Fig. 41 (*f*). — *Échelle,* à l'extrémité d'une sorte de pont mobile, ébauchée.

Fig. 41 (*g*). — *Échelle d'assaut* portée sur un chariot, avec mantelet pour protéger les hommes qui la meuvent.

Fig. 41 (*h*). — *Canon à queue sur un affût à roues,* porté sur un montant arc-bouté. La queue est posée sur une fiche fixe, faisant partie d'un système de hausse.

Fig. 41 (*i*). — *Mantelet sur roues.*

Fig. 42.

(*a*) Croquis d'un *pont volant* pour assaut.

(*b*) *Bombarde à carreau.*

Le centre de la figure est occupé par une bombarde (*b*), lançant un gros trait ou carreau, qui était enfoncé seulement par sa partie postérieure dans la volée et pourvu de contrepoids pour en assurer la direction. L'affût est monté sur roues et muni d'un butoir contre le recul. Deux montants, des deux côtés du butoir, supportent un axe, sur lequel s'appuie un long levier muni d'une chaîne à crochet, destiné sans doute à soulever la queue de la bombarde, dont la volée s'appuie et est fixée sur une sorte de coussinet, assujetti par des bandes de fer.

C'est un procédé de pointage que je n'ai vu mentionné ni dans Favé, ni dans Larchey.

(*c*) *Barques accouplées,* pour un choc ou pour un assaut.

Fig. 42 (f° 45-49, verso).

Fig. 42 (*a*). — *Pont volant.*

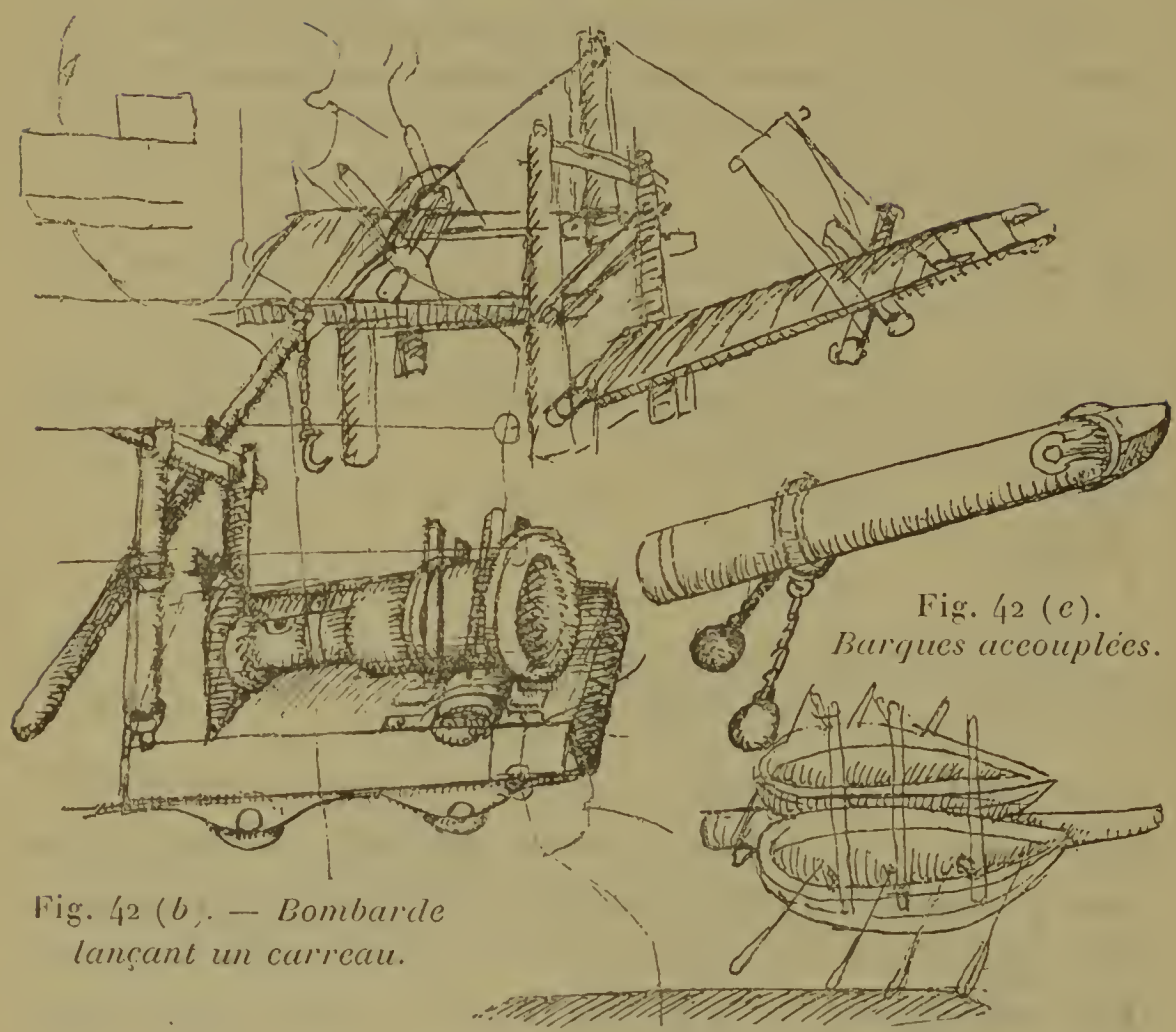


Fig. 42 (*b*). — *Bombarde lançant un carreau.*

Fig. 42 (*c*). *Barques accouplées.*

Fig. 43 (f° 46-50, recto). — *Bombardelles à queue lançant des carreaux incendiaires empennés.*

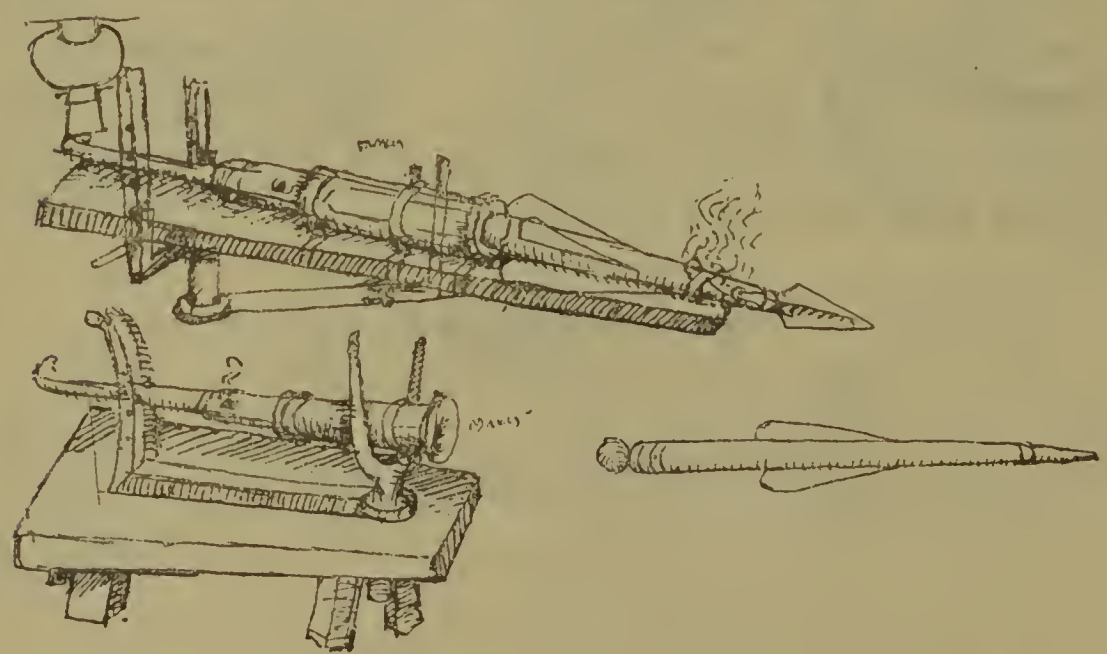


Fig. 43. — Dans la bombardelle supérieure, l'affût tout entier, supporté par un étrier, tourne et peut être élevé ou abaissé, à l'aide de trous à chevilles. La bombardelle inférieure est portée sur un collier, tel que celui des *fig.* 28 (*d*), dont l'étrier est déposé au contraire sur l'affût, ce qui lui permet de tourner autour d'un axe vertical; tandis que l'arc convexe postérieur, formé d'un double montant, peut faire varier l'élévation de la pièce, toujours à l'aide de chevilles dont les trous sont figurés.

Ces dispositions, ainsi que la convexité de l'arc, n'ont pas été signalées à ma connaissance.

Fig. 44 (f° 47-51, recto). — (*a*) *Tuyaux* d'usage inconnu. Une première ébauche est au-dessous.

(*b*) *Bombardelle lançant un carreau incendiaire à queue empennée.* — De petits projectiles sont aussi figurés. L'affût est fixe. Cette bombardelle est posée sur une barque.

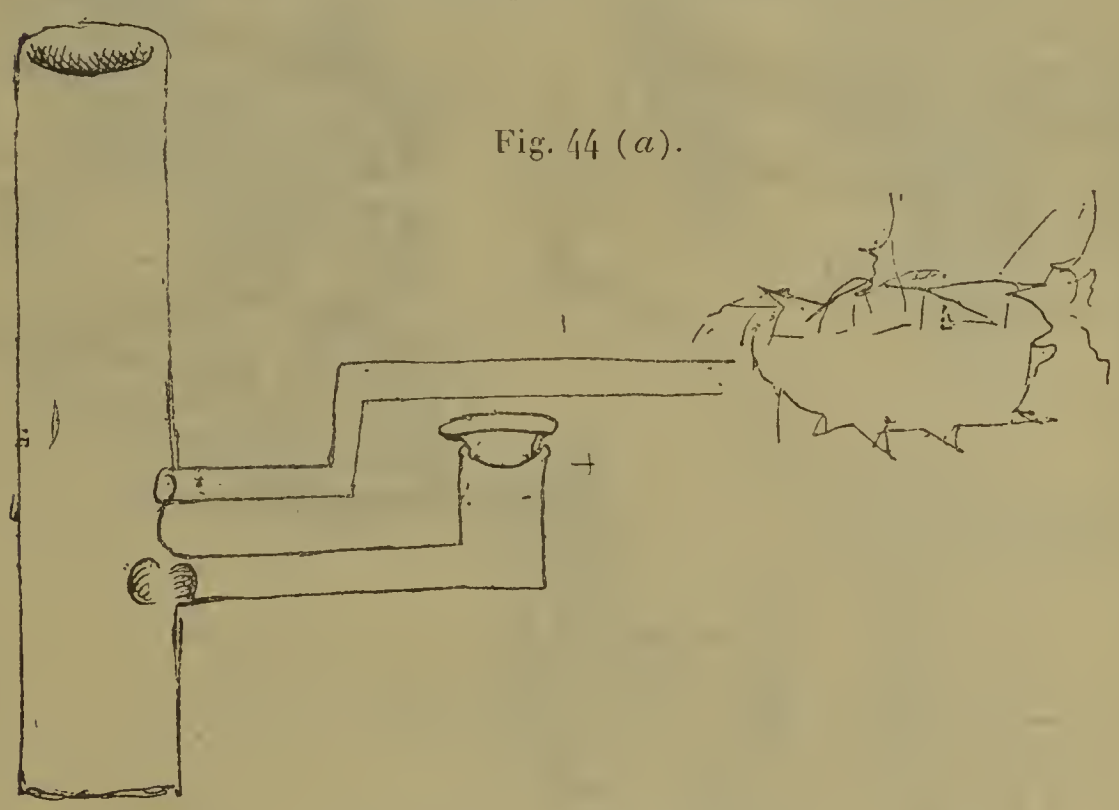


Fig. 44 (*a*).

Fig. 44 (*b*). — *Bombardelle.*

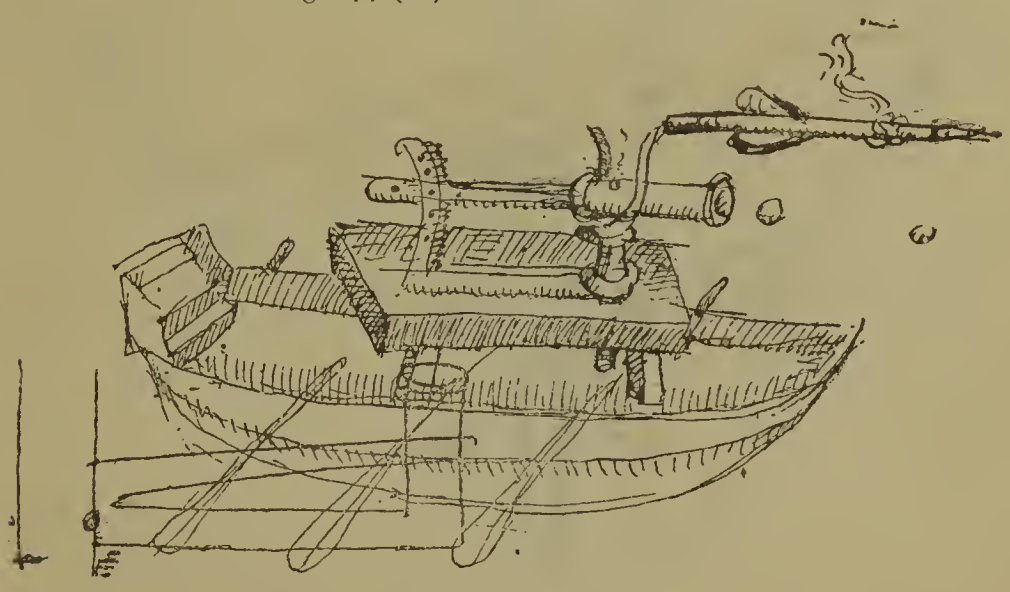


Fig. 45 (f° 51-54, recto).

(*a*) *Chariot porte-feu,* renfermant des guerriers pourvus d'armes à feu (*scopetarii intus*).

(*b*) *Attaque d'un navire* avec des crocs, pour l'incendier.

(*c*) Cette figure semble se rapporter plutôt à un *abordage.*

(*d*) Dessin de tuyaux, tracé avant les précédents, mais dont la signification est inconnue.

(*e*) *Bombarde soulevée sur son affût,* à l'aide d'un coin et de supports mobiles, appuyés sur une planche inférieure, procédé différent de ceux de la *fig.* 43.

(*f*) *Bombarde avec sa flèche,* distincte des montants de l'affût : elle est posée ou fixée sur une traverse de fer.

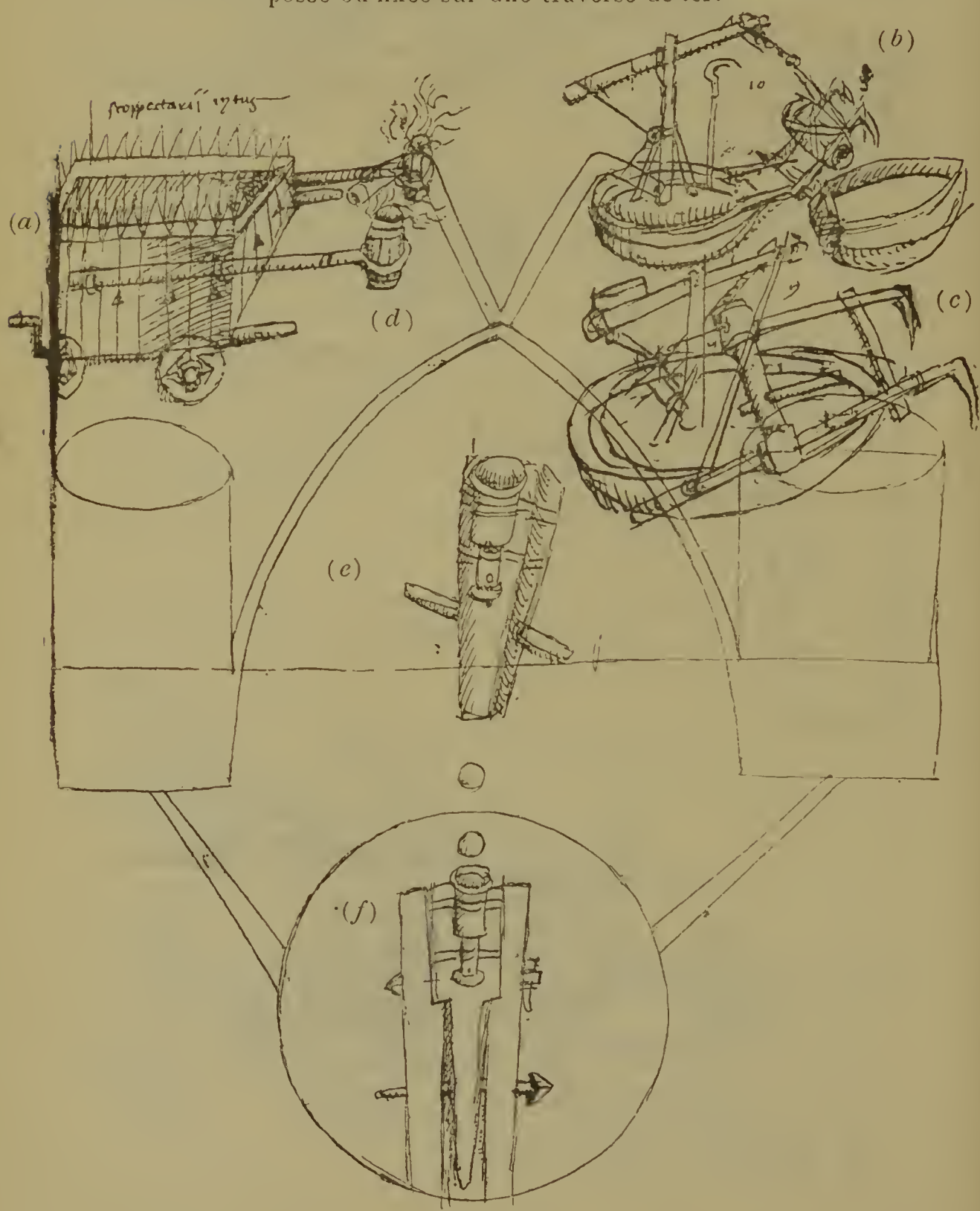


Fig. 46 (f° 69-72, verso).

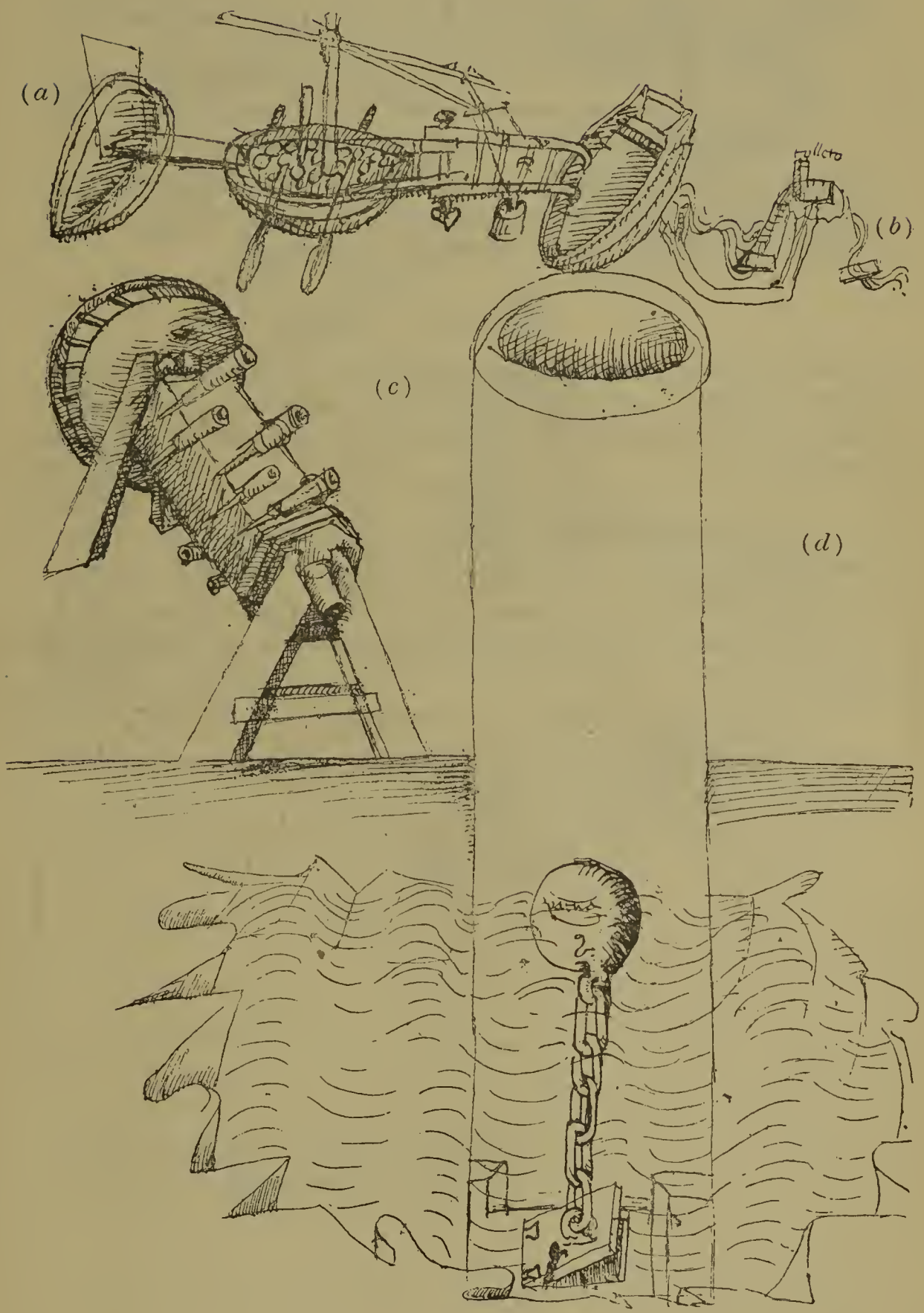


Fig. 46.

(*a*) *Attaque d'un navire à l'abordage.* Fait suite à 42 (*c*), 45 (*b*) et (*c*). En arrière, première ébauche d'abordage à l'aide d'un simple pont.

(*b*) *Attaque d'une forteresse* entourée d'eau.

(*c*) *Machine rotative*, sur l'axe de laquelle sont fixées des armes à feu multiples : c'est une sorte de mitrailleuse.

(*d*) *Appareil pour retirer le contenu d'un navire submergé.* Un gros tube isole les travailleurs et une outre ou boule creuse (*vacua*) soulève une chaîne et permet d'ouvrir les écoutilles.

Fig. 47.

(*a*) et (*b*) *Bombardes en plusieurs morceaux :* chambre à poudre avec sa lumière, volée et deux tubes de renforcement. Les inscriptions, qui contiennent le nom de l'ingénieur, sont données plus loin en détail.

(*c*) *Lanterne.*

« Une éponge plongée dans du vinaigre chaud et placée dans l'intérieur de la lanterne empêche la fumée d'éteindre la lumière. »

(*d*) *Bombarde avec un carreau,* contenu entièrement dans le tube, contrairement à ce qui est indiqué dans les *fig.* 42, 43, 44 : c'est un perfectionnement.

(*e*) *Bombarde à demi enterrée.*

« Si la bombarde est enterrée par le milieu avec sa volée et que l'on mette le feu, elle est lancée en l'air. »

(*f*), (*g*), (*h*) Dessins pour la construction d'un *escalier*, droit ou circulaire.

Fig. 47 (f° 70-73, recto).

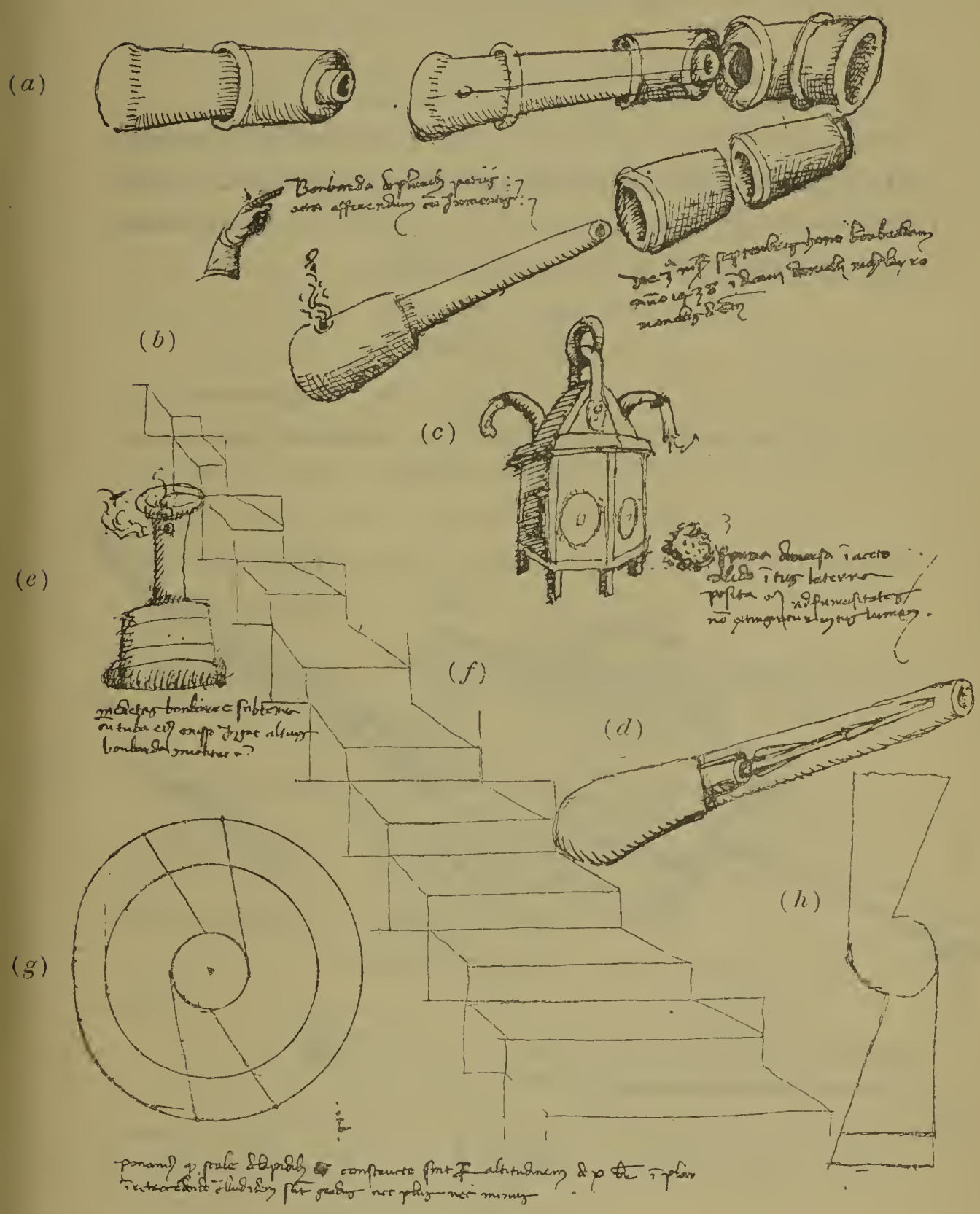


Fig. 48 (f° 88-87, verso).

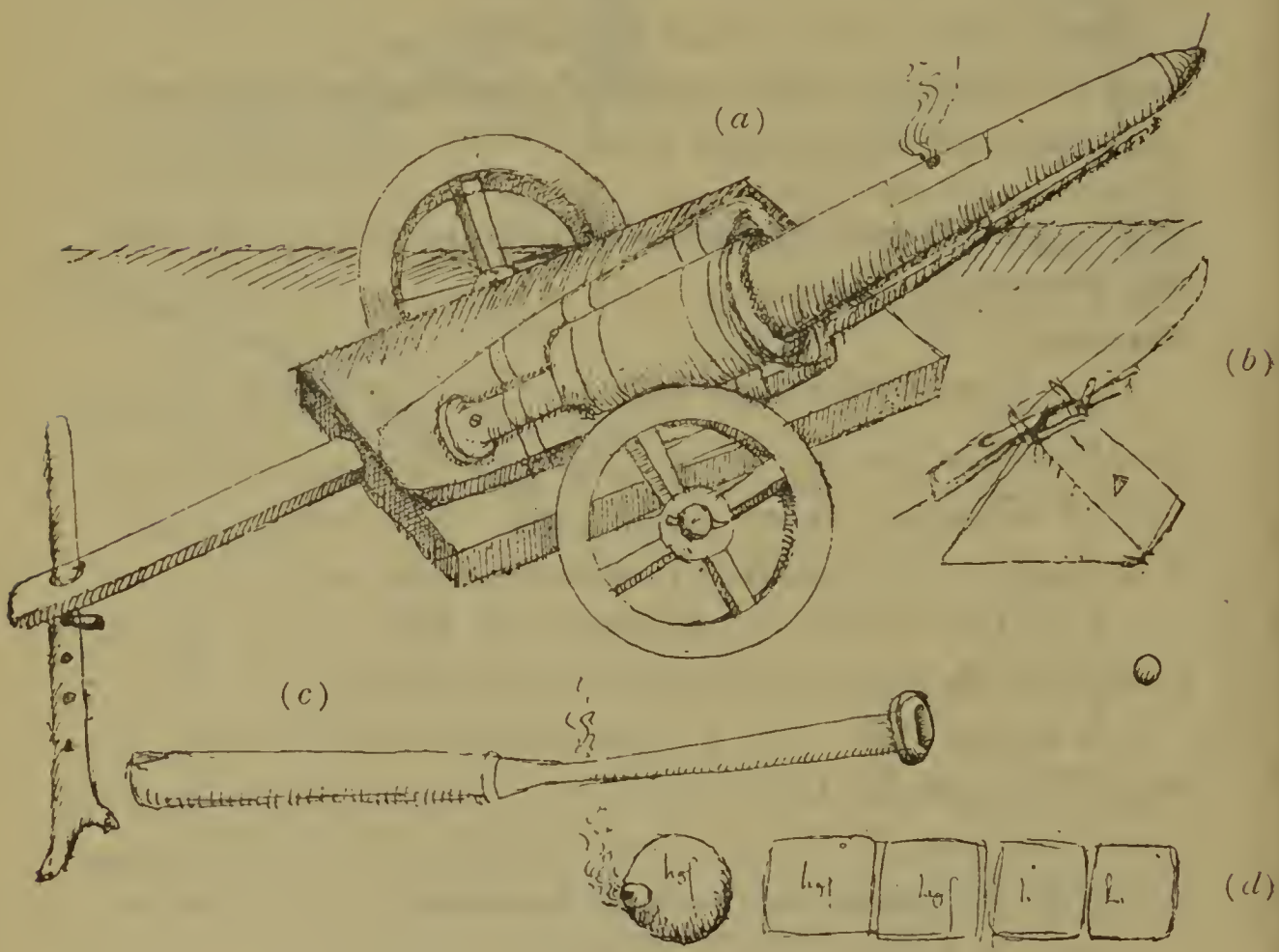
(*a*) *Bombarde lançant un carreau incendiaire.*

Ceci rappelle les *fig.* 42, 43, 44. Le carreau n'est enfoncé dans la volée que par sa portion postérieure. L'affût est sur roues creuses, avec rais, et la flèche est passée dans un pieu de pointage à trous et à cheville.

(*b*) Ébauche de *mantelet.*

(*c*) *Arme à feu* à manche, portative, avec son projectile.

(*d*) Serie de *projectiles :* boulet et tampons. Étaient-ils lancés en une seule fois ?



Je vais réunir maintenant toutes les indications relatives à la personnalité de l'auteur, qui se trouvent dans le second cahier du manuscrit.

F° 70-73, au-dessous des *fig.* 47 (*a*) et (*b*), on lit (sans correction) :

Bonbarda de pluribus peciis acta afferendum cum jumentis.

Die 3ª mensis septembris hanc bonbardam anno 1438 indicavi Danielli Nicholay Romaneltis de Sen̄.

« Bombarde en plusieurs pièces, pour être portée par bêtes de somme.

» Le 3 septembre de l'année 1438, j'ai indiqué cette bombarde à Daniel-Nicholay Romaneltis, de Sienne. »

Cette inscription fournit une indication précise sur la date du manuscrit; elle accuse la personnalité de l'auteur, qui se nomme un peu plus loin :

F° 79-82, recto. Dominus Marianus *Scizun,* de Sen̄. die 8ª mensis decembris vidit omnia ista in domo suo habitans.

Anno 1438 et ad 9 di dicembre de mo, domino Petro de Micheglis, de Sen̄ in designis bonbardam ad bossulam ad ciconiam ac ad vitem tunc dixit volebat immediate conferre un famulo Francisci Piccini, etc.

« Le sieur Marianus Scizun, de Sienne, le 8 décembre, a vu toutes ces choses dans sa maison.

» L'année 1438 et le 9ᵉ jour de décembre, parlant au sieur Pierre de Micheglis, de Sienne, des dessins de bombarde marqués (?) à la Borne, à la Cigogne et à la Vigne, il dit qu'il voulait en conférer immédiatement avec un serviteur de François Piccini, etc. »

F° 98-96, recto. — 1441. — Dominus Antonius Catelonus, presbiter, de civitate Tortose die XV mensis Augusti vidit hec designa ac etiam rotulum in quo erant machine et tor-

menta antiqua designata ex manu mei Mariani Jacobi, de Sen̄.

« Le sieur Antoine, Catalan, prêtre de la ville de Tortose, le 15 août, a vu ces dessins et un cahier dans lequel étaient dessinés des machines et appareils de guerre antiques, de ma propre main, à moi Marianus Jacobus, de Sienne. »

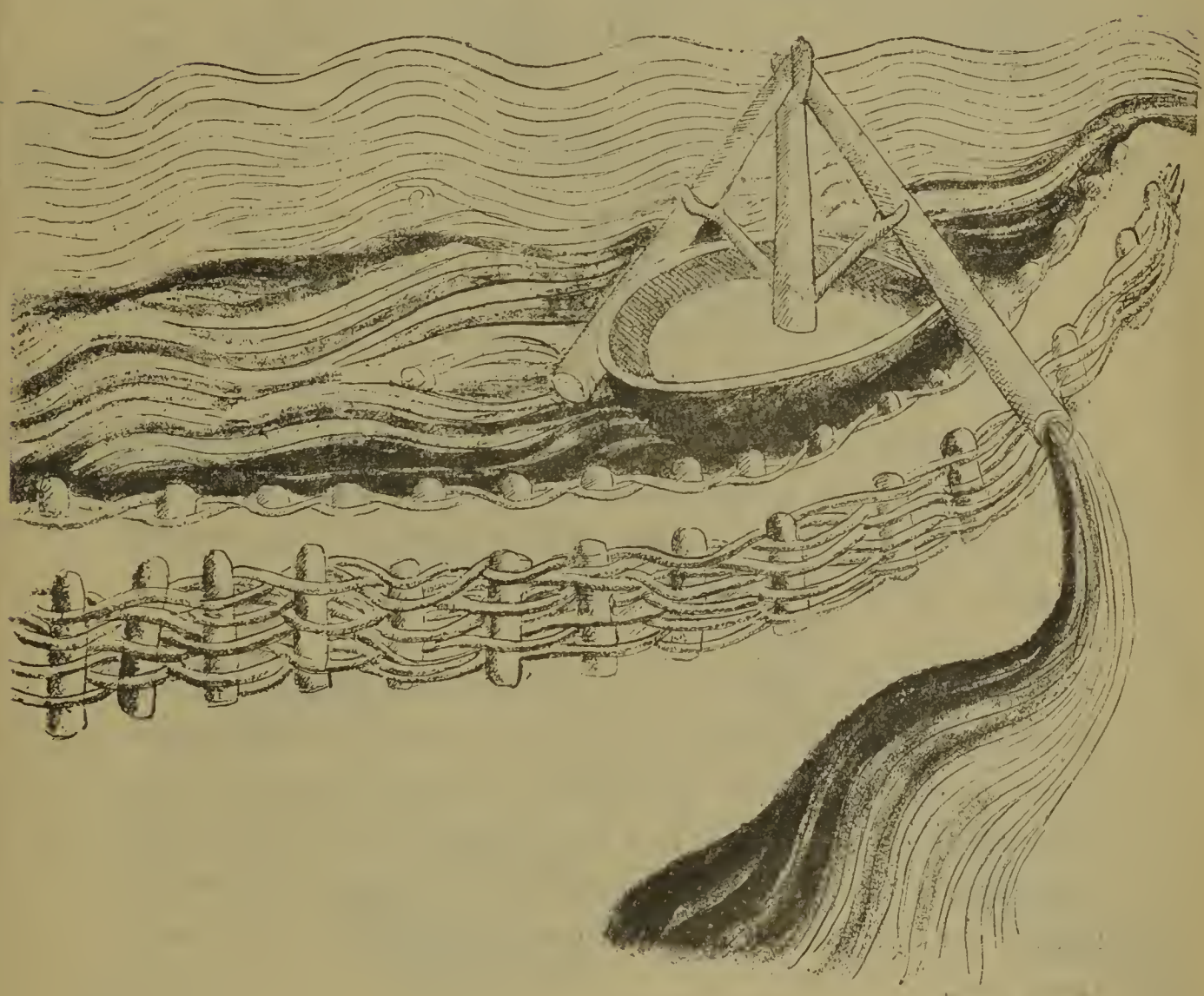
III. — Manuscrit latin 7239 de la Bibliothèque nationale de Paris.

J'ai indiqué plus haut (p. 438) les origines de ce manuscrit; je vais en donner quelques pages, au nombre de 17, en photogravure [1]. Les légendes étant beaucoup plus faciles à lire, et surtout moins significatives que celles du manuscrit précédent, et les dessins s'expliquant d'ordinaire d'eux-mêmes, je n'ai cru nécessaire de les traduire que dans des cas exceptionnels.

---

[1] Voir les remarques de la page 438.

Fig. 49 (f° 11, verso). — *Siphon pour inonder les ennemis, leurs villes, châteaux-forts, fermes, champs cultivés ou incultes, etc.*



Deux feuilles auparavant, on lit les indications suivantes, que je reproduis à cause de leur signification technique, et aussi à cause de leur contraste avec quelques-unes des formules pour fabriquer la poudre données à la

page 473; formules sans doute plus anciennes et remontant à une époque où la poudre employée, étant plus mal fabriquée, exposait moins à briser les canons, par l'effet des additions et tours de main destinés à en augmenter la vivacité.

« Voici ce qui brise les bombardes et cerbotanes [1] :

» L'humidité, c'est-à-dire l'eau dans le canon;

» Un tampon de bois dur et tenace : il doit être en bois doux, tel que saule ou figuier;

» Le camphre mêlé à la poudre;

» L'arsenic (sulfuré) mêlé à la poudre;

» L'eau-de-vie (*aqua vitis*) mêlée à la poudre, puis celle-ci séchée;

» Le mercure mêlé à la poudre;

» Le tampon refoulé trop fortement;

» La bombarde trop échauffée;

» Un canonnier ignorant et sans expérience. »

Au folio 17, on lit ces lignes, caractéristiques de l'époque et du pays où le manuscrit a été composé :

« Qui veut dominer en Italie doit prendre les dispositions suivantes : Il doit toujours être avec le pape, dominer à Milan, avoir de bons astrologues, des ingénieurs instruits et des bateaux chargés de pierres dans les canaux. »

Plus loin sont figurés des cavaliers et même des chiens porte-feux, des machines à feu pour l'attaque des places, des travaux de mines, des béliers, mangonneaux et machines de guerre antérieurs à l'artillerie. Favé et Reinaud, dans leur livre sur le feu grégeois, ayant reproduit en facsimilé un certain nombre de ces figures, je ne m'y arrêterai pas.

---

[1] Canon à longue tige [voir *fig.* 28 (*c*), 41 (*e*) et (*h*), 43, 44, 59].

Fig. 50 (f° 19, verso). — *Pontons pour le passage d'un fleuve* (voir *fig.* 29 *g*).

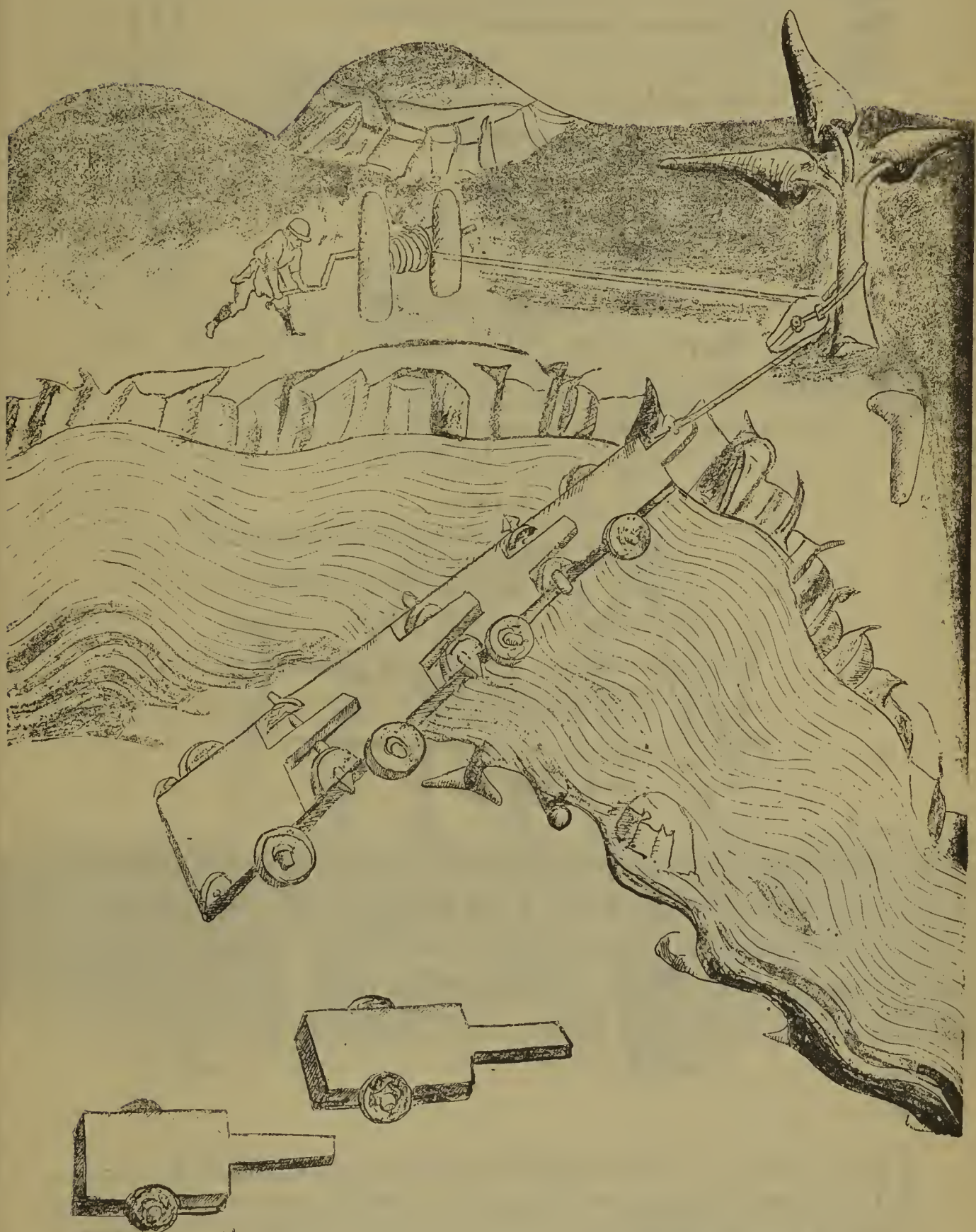


Fig. 51 (f° 21, recto) (*a*).

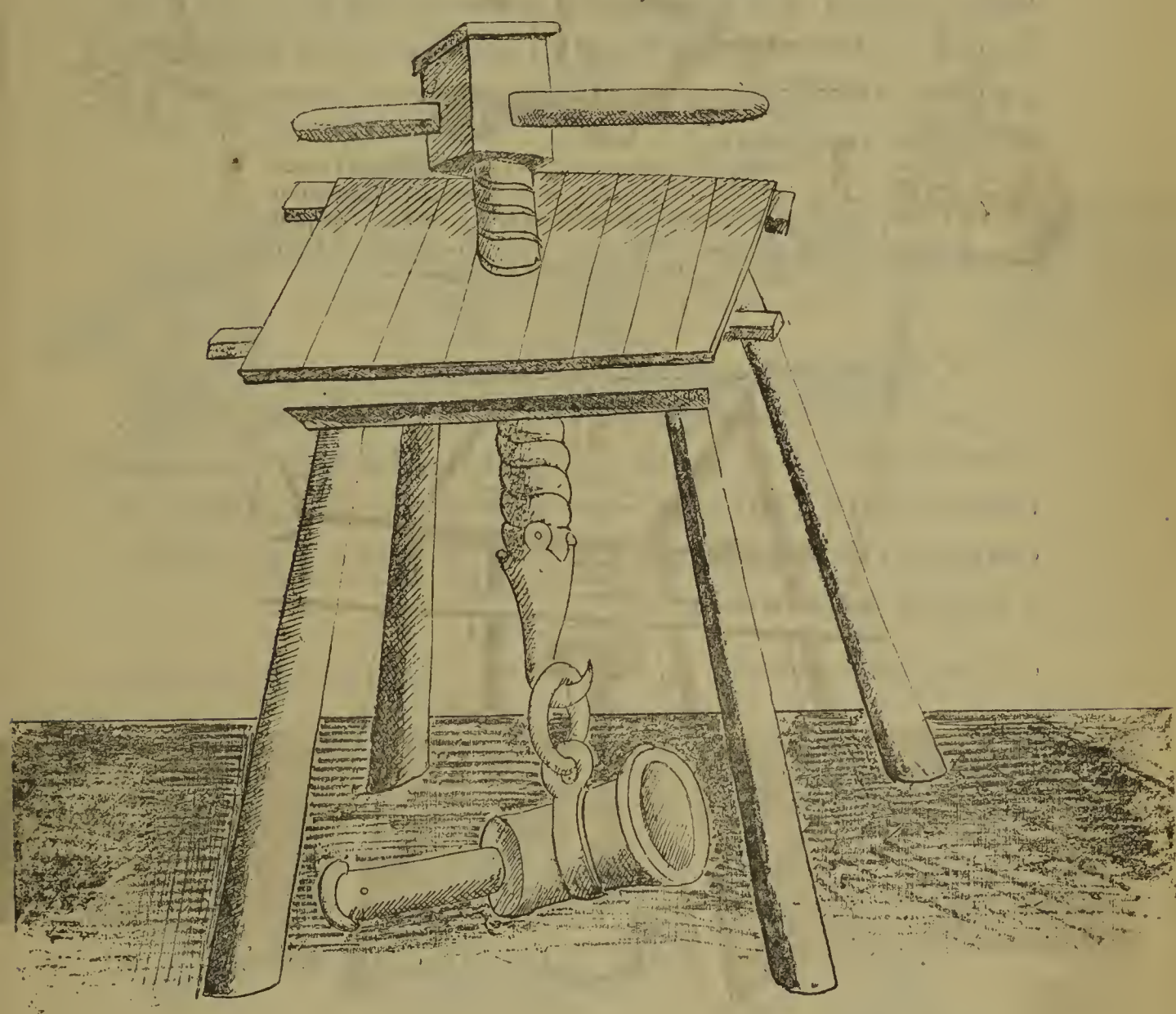
Fig. 51 (*b*).

HAspū est facile atrahēdi leuādi altius omē magnū pondus & agilit̄ cōptica aut sūde intus abhōie siue hōib; girat̄ Et aliquādo pp pōdera altius leuatur na spū mouet̄ ne se moueat de suo locō oportet supius Lapidib; siue saxis grauari ne postea de suo loco moueat̄ :—

(*a*) *Appareil mobile pour soulever un canon* (voir *fig.* 41 *d*).
(*b*) *Cabestan à poulies, pour soulever des poids* (voir *fig.* 32).
La table supérieure est chargée avec de grosses pierres.

Fig. 52 (f° 22, verso). — *Banc à vis soulevant une bouche à feu* (voir la *fig.* 6).

Hoc scanū quatripes qī simile est suo retrocedēt nisi q̄ defert ab eo qa iludest ad naspū Istud aūt aduitē ex p ipm pōt pondus altius leuari & inferius ī clinari prout patet ī designo in marginibus istis :—



¶ Plus ualet Ingeniū q̄ bubaloꝝ uires :—

« L'art vaut mieux que la force des buffles. »

Fig. 53.

(*a*) *Bombarde sur un chariot protégé par un mantelet.*

En avant, deux projectiles, l'un plein, l'autre incendiaire, et la porte de la forteresse frappée par un troisième.

La flèche de l'affût est traversée par un pieu de pointage, à trous et à cheville. Le canon est fixé par deux bandes de fer, attachées sur la volée et sur la chambre à poudre ; de telle sorte que l'effet du recul est reporté sur le chariot tout entier.

(*b*) *Appareil pour soulever un canon* (voir *fig.* 41 *d* et 51 *a*).

(*c*) *Bombarde disposée en mortier* (voir *fig.* 26). — Un projectile plein et un incendiaire, comme ci-dessus.

« Ce chariot avec bombarde sert à lancer des boulets de pierre enflammés, pourvus d'appendices en étoupe, oints de poix et de soufre, pour brûler les forteresses qui renferment à l'intérieur des habitations recouvertes de chaume et de branchages. On peut l'élever et l'abaisser », à l'aide d'un pieu de pointage.

(*d*) *Bombarde inclinée, avec projectiles :* boulet incendiaire, et sac de cailloux (voir *fig.* 29).

Fig. 53 (f° 23, recto).

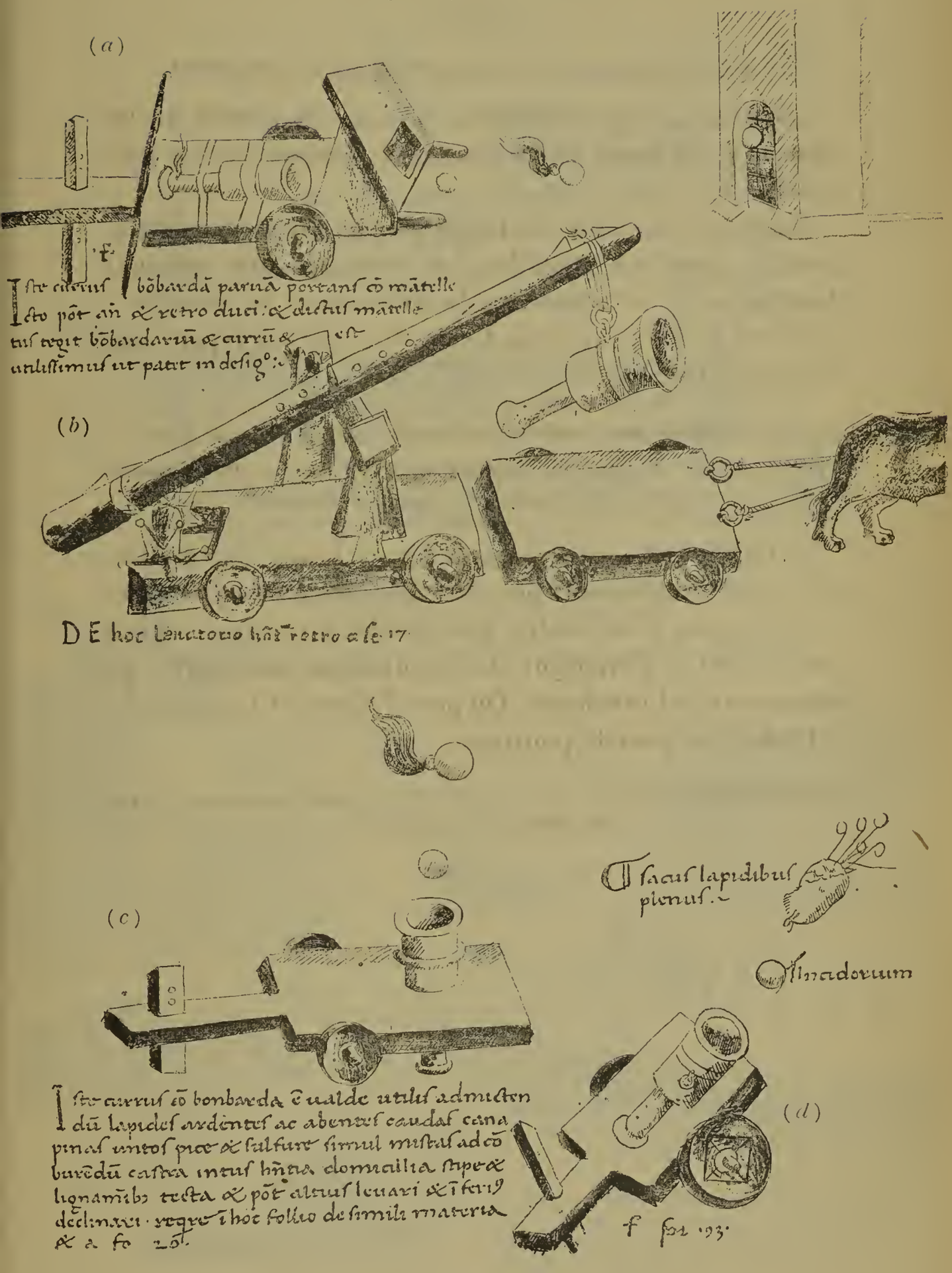


Fig. 54.

(*a*) *Bombarde disposée en mortier* (voir *fig.* 26 et *fig.* 53 *d*).

La chambre à poudre (*b*) est ajustée au milieu de la volée, à angle droit : ce qui diminuait les chances de rupture de l'affût. Deux modèles sont dessinés.

L'affût est pourvu à la fois de roues pleines et de jambes mobiles, ainsi que d'un pieu de pointage, avec trous à cheville.

(*c*) *Transport d'une bombarde au-dessus d'une rivière.*

(*d*) *Cerbotane ou bombarde à queue* (de *cerbus,* bouteille).

Légende : « Elle envoie ses projectiles au loin, parce que la puissance (de la poudre), étant plus longtemps concentrée, a plus de force que si elle se disperse aussitôt ; en effet, cette bombarde a un long tube. »

Elle est portée sur tourillons et la queue soutenue par une cheville, entre deux montants.

(*e*) *Échelle d'assaut poussée par un cheval,* protégé par un mantelet fixé sur le chariot (voir *fig.* 41).

(*f*) *Échelle d'assaut portée par deux hommes,* avec mantelet.

Fig. 54 (f° 23, verso).

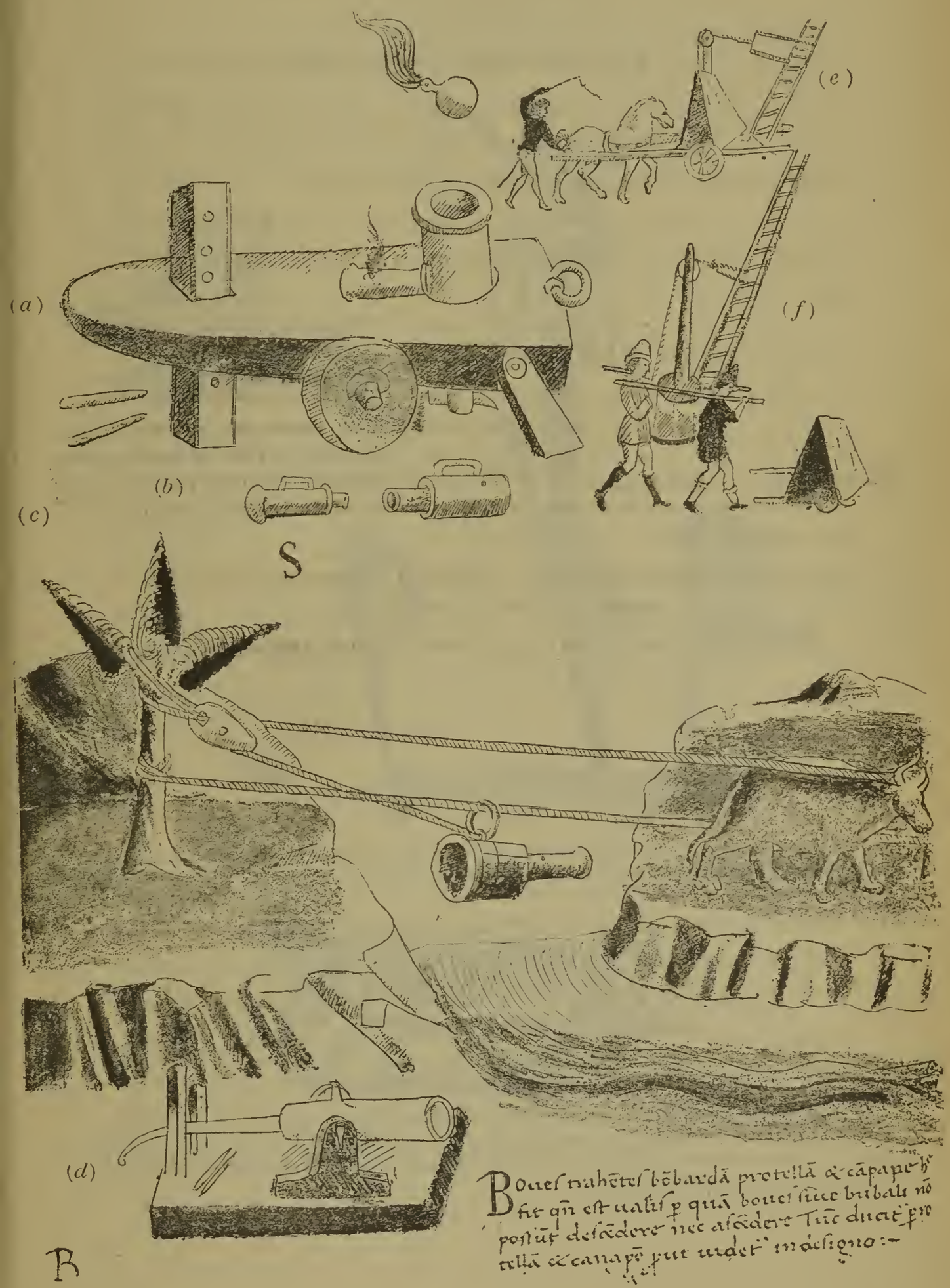
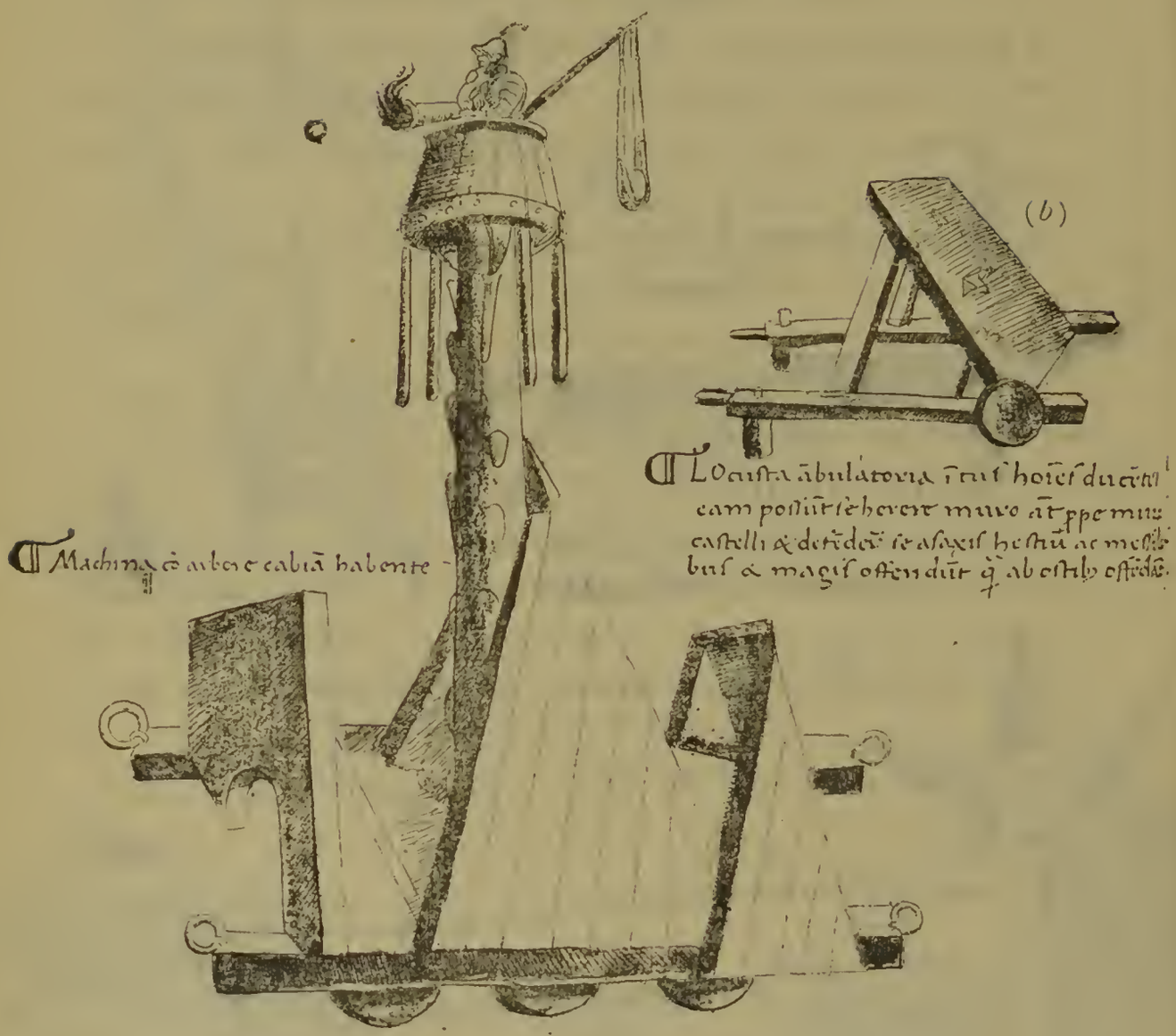


Fig. 55 (f° 24, verso).

(*a*) *Mantelet mobile avec hune.*



Achīa ista ābulatoria ē valde utilis ad defendēdū in tus castellū siue oppidū ac ē ad bataglīādū & p̄liatores possūt ī ea stare, coperti & ī cabia & pōt duci añ & ret° a peditibus siue iumētis p se patet designū.

A robalista ābulatoria trait ab equis siue bobus falleratis siue corrio bubalino cuptis int° in ea stantes balistarij & ducit ista machina circiter muros castelli oppidi siue fortilicij & multo offendūt hostes sine lesione suoꝝ stācīū in ea & ē dicta machina cōtexta tegillis & copta corio p̄dicto.

55 (*a*) *Mantelet* avec un mât portant une *cabia* (hune).

« Cette machine mobile (sur roues) est très utile pour défendre du dedans un château ou une place forte, ainsi que pour les batailles. Les combattants peuvent se tenir dans le camp, protégés par la hune. On peut la tirer avant et arrière, soit au moyen d'hommes à pied, soit avec des chevaux. »

C'est un chariot à six roues, susceptible d'être attelé des deux côtés, les hommes ou les chevaux employés à la traction étant protégés par des mantelets spéciaux. Un mantelet central plus élevé protège le mât, le long duquel on monte par des échelons. En haut, se trouve la hune, et le guerrier qui tire un *scopetum,* ou arme à feu, manié à la main, de forme analogue aux bombardelles ; le feu et le projectile sont figurés. Derrière, se trouve une fronde chargée avec sa pierre; ce qui montre, dans une même figure, l'association des armes de jet anciennes et modernes.

Dans le manuscrit de Venise, ce dessin existe aussi; mais la hune contient deux guerriers, l'un pour l'arme à feu, l'autre pour la fronde.

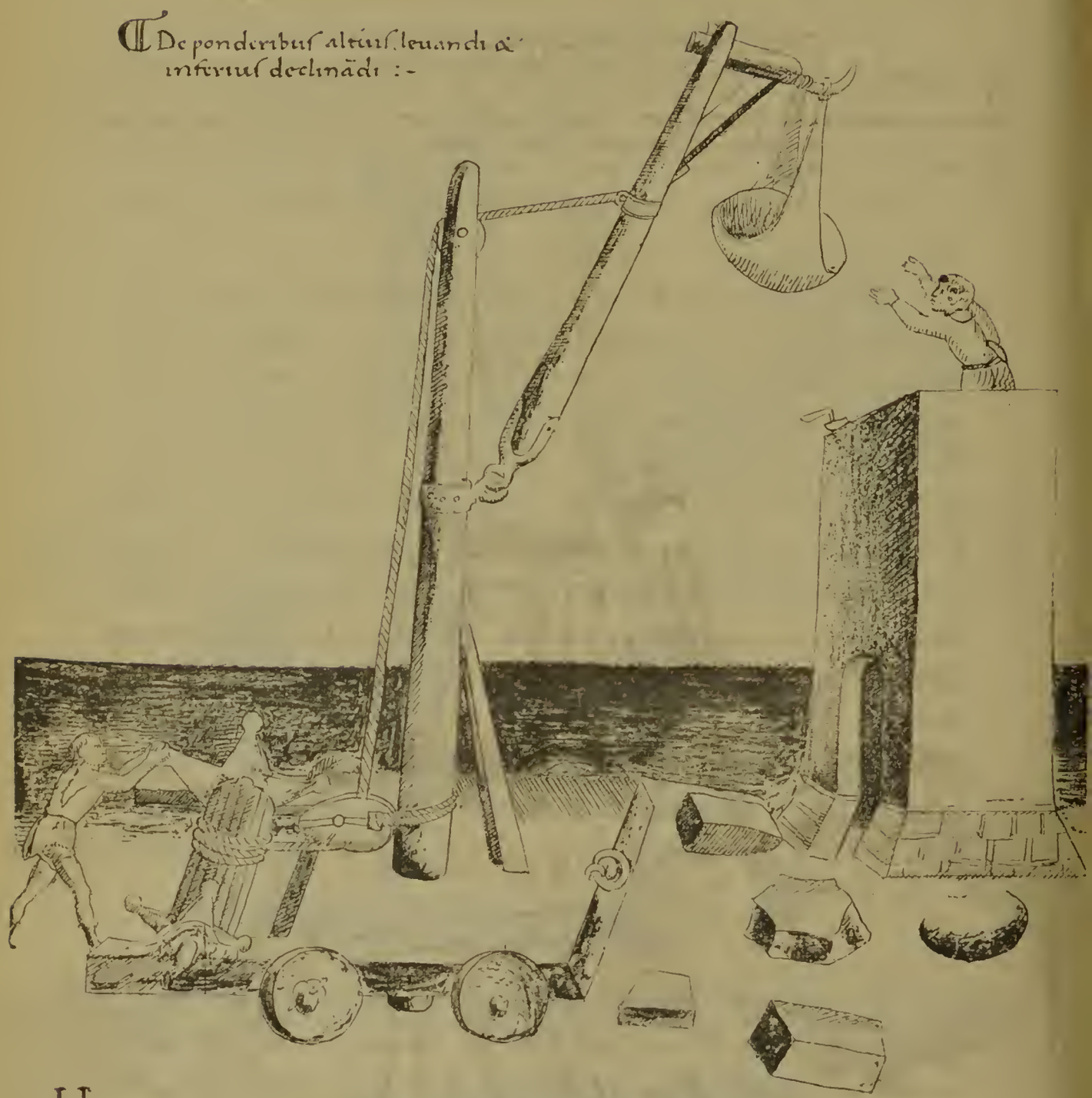
55 (*b*) *Mantelet mobile.*

« Mantelet mobile (*locusta*). Les ennemis qui le conduisent de l'intérieur peuvent se placer tout contre le mur de la forteresse, ou bien auprès; ils sont protégés contre les blocs de pierre et les traits ennemis et ils font plus de mal à leurs adversaires qu'ils n'en reçoivent. »

Cette figure représente l'un des engins de la guerre d'approche, telle qu'on la pratiquait avant l'invention de l'artillerie. L'engin était destiné spécialement à protéger les mineurs qui sapaient le mur par sa base.

55 (*c*) *Chariot pour archers,* avec meurtrières.

Fig. 56 (f° 31, recto). — *Grue mobile pour constructions.*



HOtādū est qn̄ narratur de ponderibus Intelligit de omnib; ponderibus leuādi altius & ī
ferius declinādi cā edificādi templa siue palatiā & allia hedifficia cōfecta lapidib; siue la
terib; calce & rena & allia edificia lignamīb; cōpōita iste currus quatuor rotellarū cū na
spo & arbore cōpertica hn̄te fundā ī qua mictitur pōdus declinatur usq; ad terrā & ī cā col
locantur lapides saxa & alia pōdera sm̄ q; oportet Et talis currus est ualde utilis ī temp
lo siue ī edexia edificādi & pōt duci & reduci huc & illuc ad bn̄placidū fabricantiū Et sa
xis siue lapidibus plena altius eleuet funda :—

Fig. 57 (f° 39, recto).

Siphon pour faire passer l'eau par-dessus une montagne.

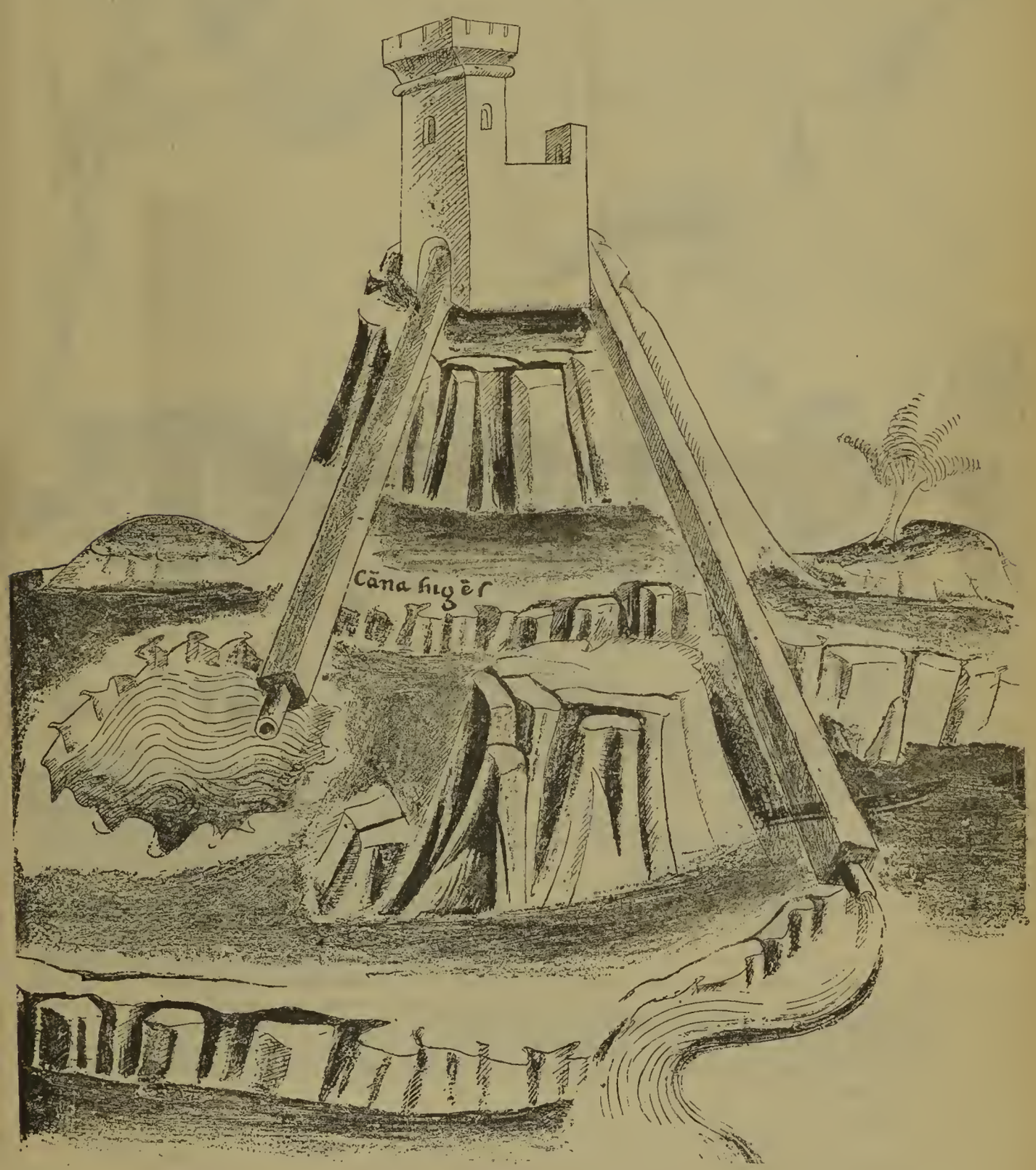


Fig. 58 (f° 39, verso). — *Soufflets pour aspirer l'eau.*

Iste aquā auriens manticis oportet q̄ in fondis manticoꝝ sint cāne. s. q̄ q̄libet manticoꝝ habeat suā cānā cū animella uentū ducente. ac ambe cāne aquā fontis siue pellagi aut fluminis tangētes ac sūgētes & sēp. uiuis ipōꝝ mātcoꝝ aquā eructat & alt̄ sugit ad libitū attingentis.

« Cet homme puise de l'eau à l'aide (d'un jeu) de soufflets. Les soufflets doivent avoir à leur partie inférieure des tubes (plongés dans l'eau). Chacun a son tube et son âme, pour amener le vent. Les deux tubes plongent dans la mer, ou dans un fleuve, et aspirent l'eau qu'ils rejettent par en haut, et elle s'échappe à la volonté de celui qui la puise. »

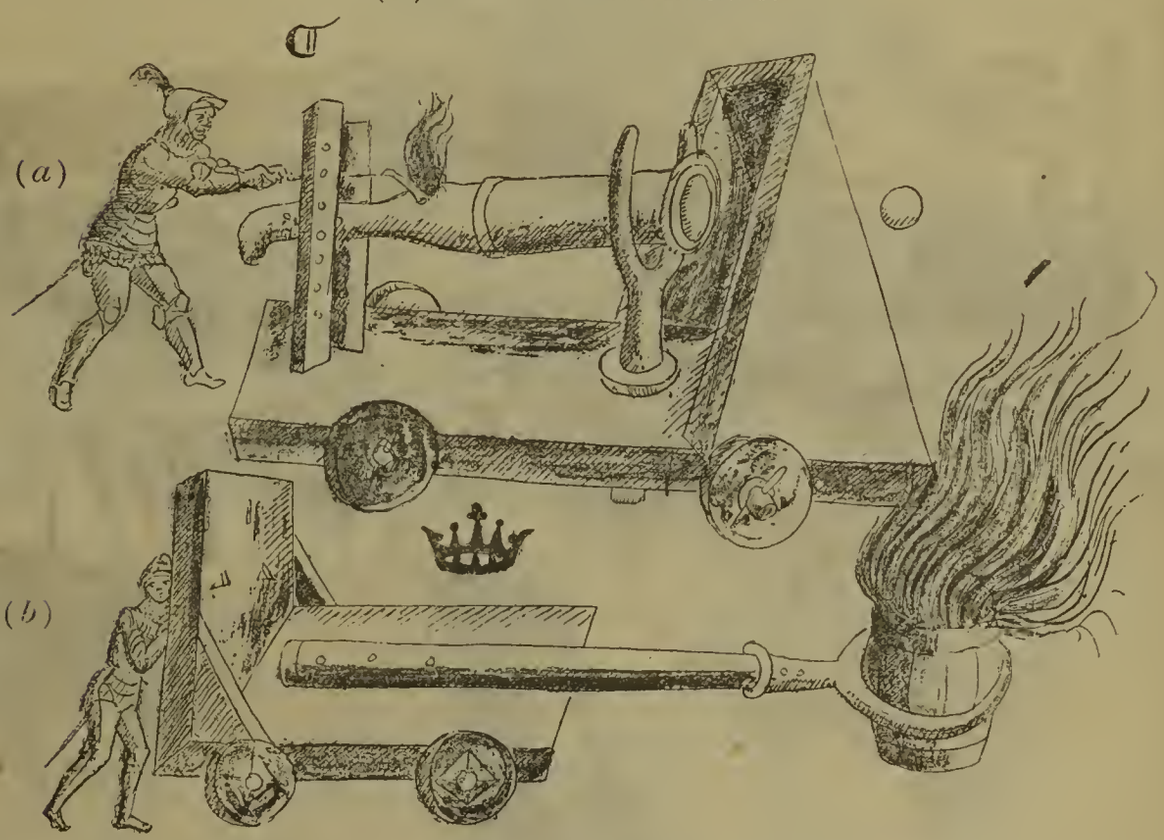
Ce système primitif pour aspirer l'eau semble avoir précédé l'invention des pompes aspirantes et foulantes, dont il représente le prototype.

Fig. 59 (f° 58, verso).

(*a*) *Bombarde à queue* (*cerbotana*) *mobile* (*fig.* 43 et 44 *b*).

Elle est protégée par un mantelet et portée sur une fourche d'un côté, de l'autre sur une broche. Le feu est mis par une tige de fer rougie.

(*b*) *Chariot incendiaire.*



« Chariot portant du feu dans un baril, pour brûler les portes. On emploie aussi (ce système) dans un navire

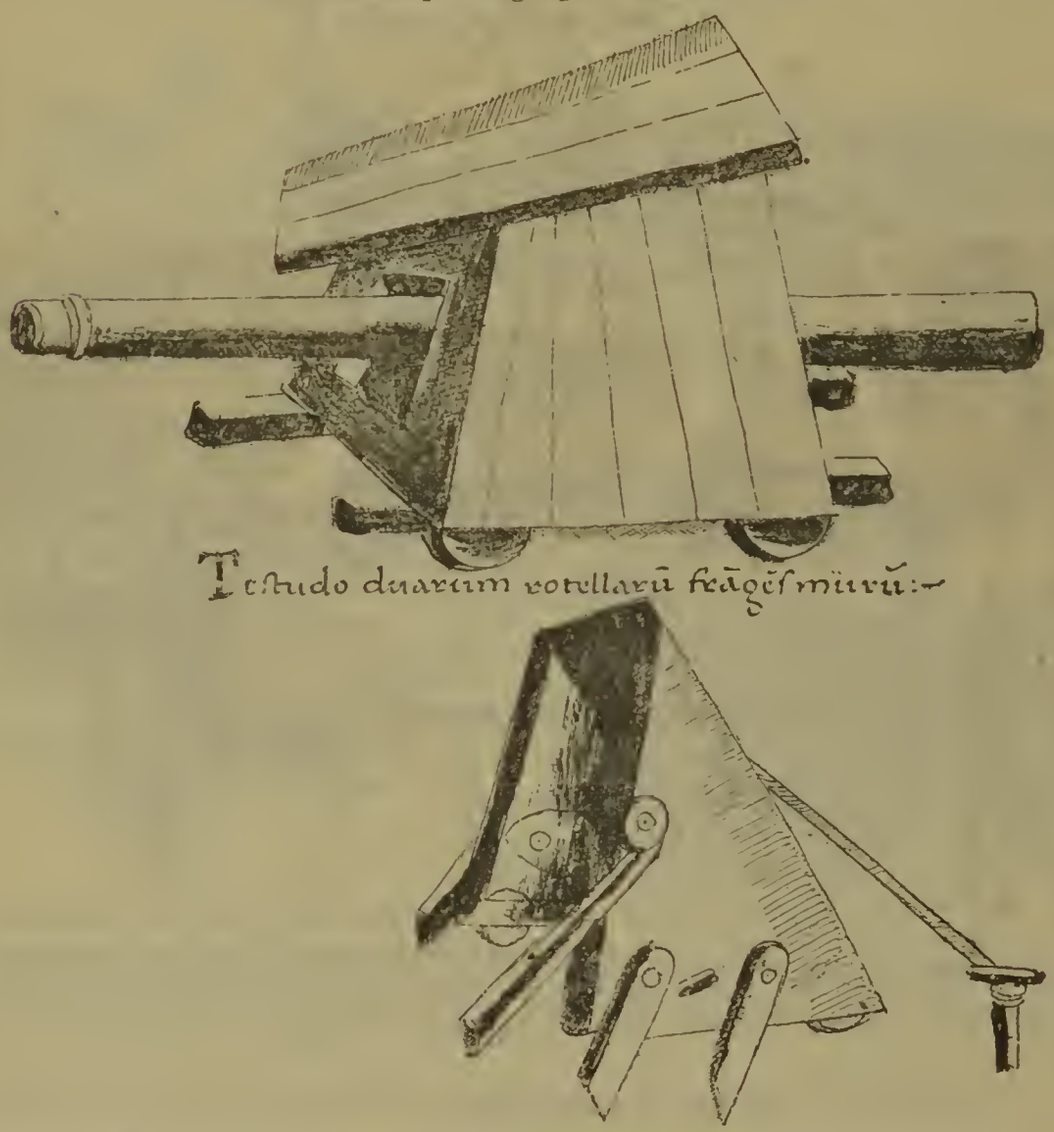
pour brûler les vaisseaux ennemis. Notez que le baril est oint intérieurement avec de la poix et de la térébenthine, puis rempli avec un mélange intime de soufre en poudre et de poix. Introduisez une mèche imbibée d'huile. Une fois allumé, il produit des incendies, en développant une flamme grande et haute. L'eau ne l'éteint pas. »

Il est intéressant de voir réunis et juxtaposés deux engins, dont l'un représente la guerre moderne, fondée sur l'emploi de l'artillerie, tandis que l'autre est fondé sur les procédés incendiaires du moyen âge.

La couronne est celle du prince à qui le manuscrit était dédié (*voir* p. 437).

Fig. 61 (f° 74, verso).

(*a*) *Bélier protégé par une tortue.*



(*b*) *Mantelet sur roues,* avec jambages pour le fixer en place

Fig. 60 (f° 72, verso).

(*a*) *Cavalier porte-lanterne.* — Il marchait en avance dans les surprises de nuit.

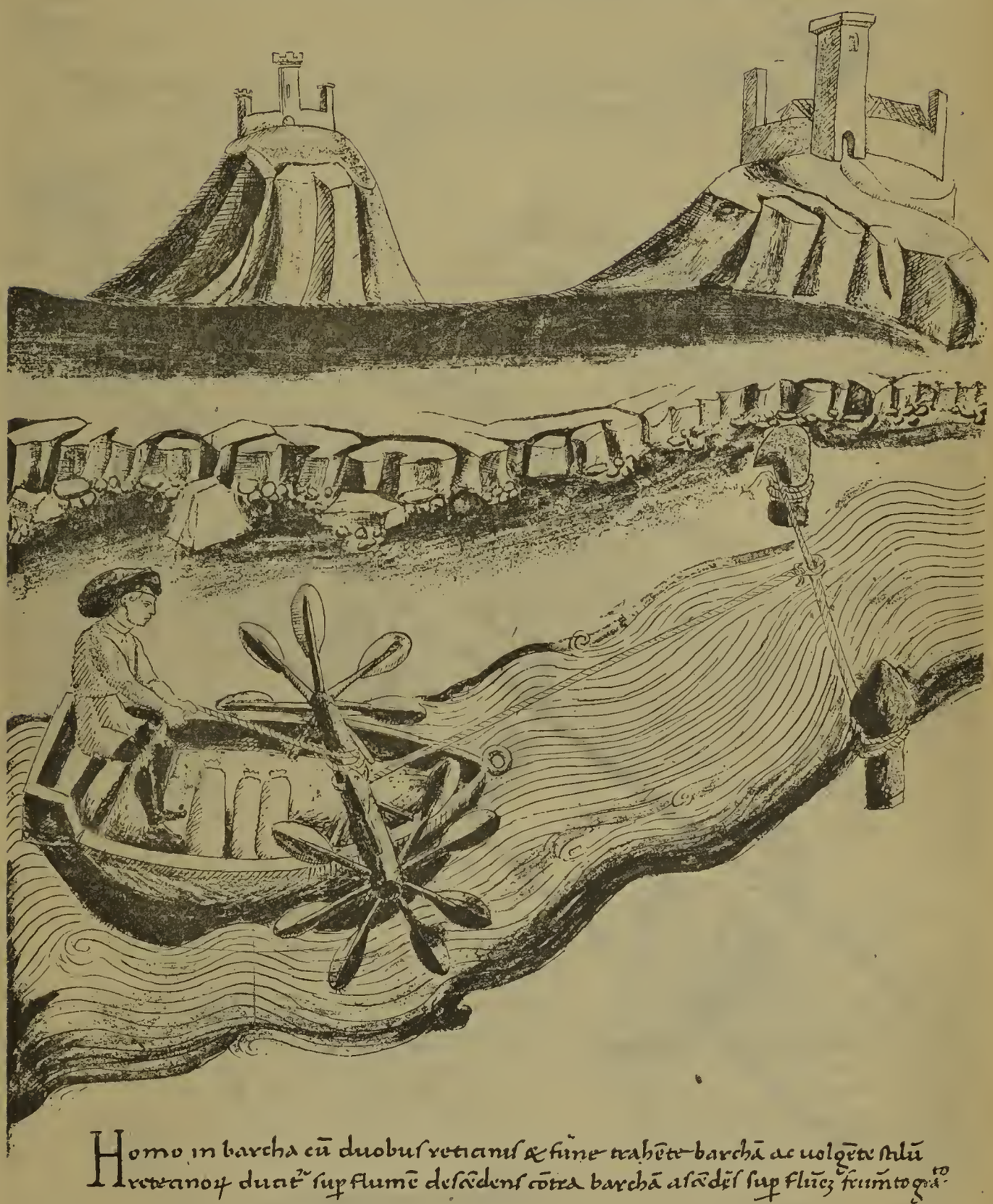
(*b*) *Fantassin porte-feu.*

(*c*) *Ane portant des armes à feu manuelles* (scopitus).

Fig. 62 (f° 79, verso). — *Cavalier avec arme à feu* (*scopetarius*).

« Le cavalier porteur d'arme à feu (*scopetarius*) doit être couvert complètement d'une armure et son cheval complètement caparaçonné, afin qu'il ne soit pas blessé par le cordeau porte-feu, ou par la poudre de la bombardelle ou scopetus. Dans la selle, il aura des poches contenant la poudre et les balles de plomb du scopetus. Si la poudre vient à lui manquer, ou bien le feu, ou les projectiles, il peut se défendre et attaquer l'ennemi avec son épée. Les porteurs d'armes à feu sont employés pour attaquer en première ligne; ils causent à l'ennemi grande crainte et tourment et procurent la victoire. »

Fig. 63 (f° 87, recto). — *Barque à roues* (voir *fig.* 13).



« Homme dans une barque avec deux roues et un câble (amarré), qui attire la barque et fait tourner l'axe des roues. On la fait avancer contre le courant du fleuve. »

Fig. 64 (f° 88, verso). — *Pont de bateaux.*
On ajoutait des planches pour le passage des troupes.

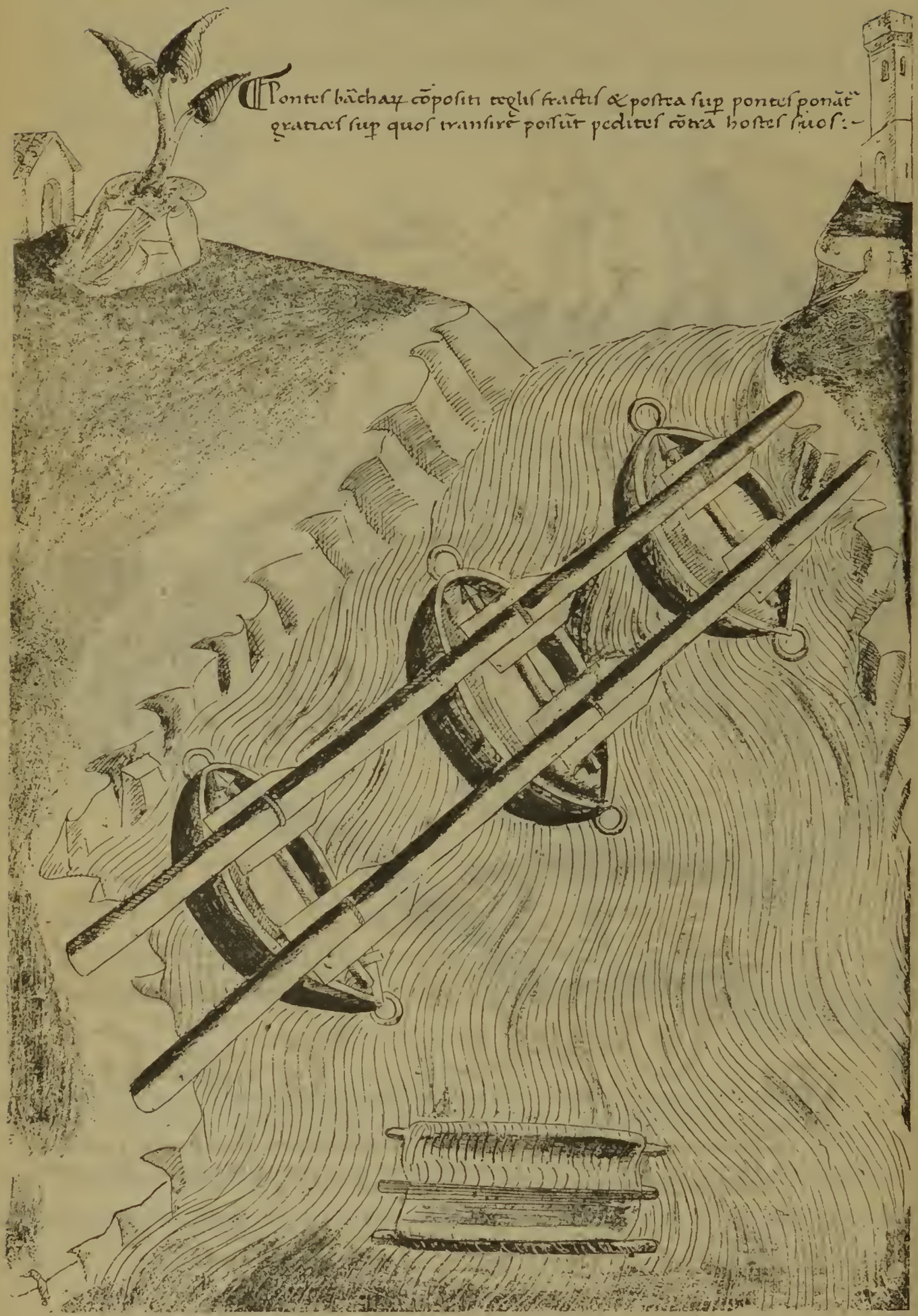
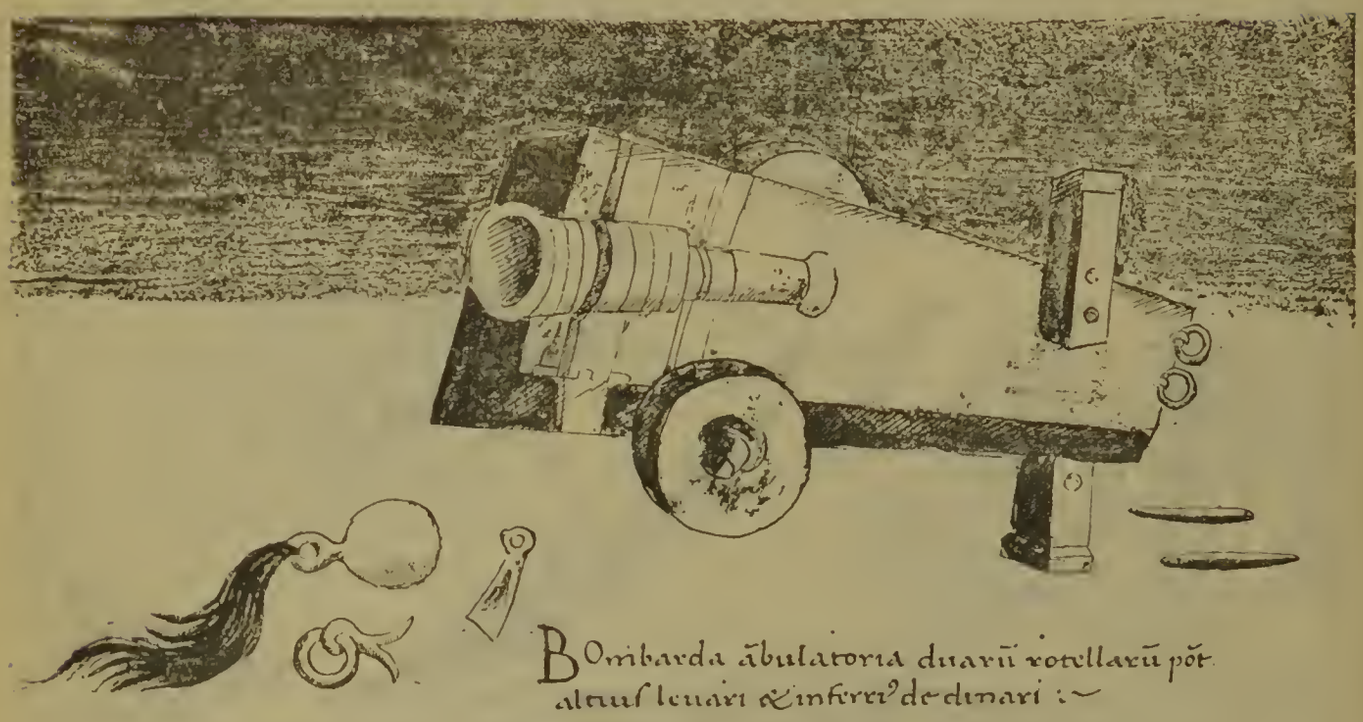


Fig. 65 (f° 89, verso).

(*a*) *Transport d'armes à feu manuelles dans une montagne* (voir *fig.* 60 *c*).

(*b*) *Transport d'armes à feu et de leurs munitions dans des barques à roues,* traînées par des buffles sur terre, ou à travers l'eau.

Fig. 66 (f° 98, verso). — *Bombarde mobile,* avec pieu de pointage (voir *fig.* 53, 29 *a*, et pour les projectiles, *fig.* 27).



A la fin du manuscrit de Paris (f° 107, verso), on voit une figure formée de cercles concentriques, diversement coloriés, représentant la Terre, entourée d'eau, avec le feu central, et une inscription latine, dont voici la traduction :

« Il me semble que la Terre ronde se trouve entourée d'eau; une partie surnage, une autre est immergée.. .. celle-ci en raison de sa pesanteur, tandis que l'autre partie surnage à cause de l'air enfermé dans ses cavités et pores, et à cause du feu matériel contenu dans le centre de la Terre. C'est en raison de l'action de ce feu, que sortent les eaux chaudes et le soufre, qui sert de matière incendiaire; et les autres métaux (¹) ▽ prennent naissance.

(¹) Ou minéraux, le mot latin ayant les deux sens.

L'air inclus dans la Terre tend aussi à remonter vers l'air et la flamme du feu vers l'éther supérieur. Voilà comment la Terre est soulevée par l'air et le feu, attendu que ces éléments, par leur nature, tendent à s'élever. »

Ces théories primitives, où apparaît l'idée du feu central, se retrouvent avec une figure toute semblable, mais sous une rédaction un peu plus ferme et plus systématique dans le manuscrit de Munich (f° 231-110, verso) :

« Il me paraît que, dans le centre de la Terre, existe un feu naturel qui est l'âme de toute la Terre..... C'est là que tous les éléments ont leur origine, par exemple les métaux, le soufre; de là viennent les eaux chaudes. J'ai vu de mes propres yeux la montagne située près de la ville de Catane (Etna) vomir du feu avec grand bruit. Le feu et l'air renfermés dans les cavités et dans les pores de la Terre la soulèvent, parce que la flamme du feu et l'air tendent naturellement à monter vers les régions supérieures. »

Ces deux passages et les figures correspondantes fournissent une preuve de plus des relations d'origine entre les deux manuscrits, relations que j'ai signalées au début de ce Mémoire. En tout cas, les 66 pages en photogravure, comprenant environ 145 dessins, qui viennent d'être reproduits, sont de nature à jeter quelque lumière nouvelle sur l'histoire des Sciences mécaniques et militaires, vers la fin du moyen âge.

SUR LES ACIDES GLYOXALINE-DICARBONIQUES;

PAR M. MAQUENNE.

On sait que la plupart des éthers nitriques se décomposent d'une manière complexe lorsqu'on les traite par une dissolution alcoolique de potasse, et qu'au contraire ils sont régulièrement saponifiés par les acides forts. Dans ce dernier cas, on retrouve l'alcool initial non altéré; dans l'autre, on ne peut généralement recueillir que des produits d'oxydation, tels que l'acide carbonique ou l'acide oxalique, ou encore des matières brunes, qui témoignent de la destruction complexe de la molécule primitive.

Il est à remarquer qu'alors il y a toujours formation d'azotite de potassium; c'est donc l'atome d'oxygène perdu par l'acide nitrique, au moment où il se change en acide nitreux, qui est la cause de l'oxydation observée.

La raison même de ce changement est, sans aucun doute, d'ordre thermique, mais on peut se demander par quel mécanisme la réaction s'effectue et sous quelle forme, par quel mode de liaison cet atome d'oxygène abandonné par l'acide nitrique reste uni à la molécule carbonée avant que celle-ci se décompose.

Parmi toutes les hypothèses que l'on peut formuler à cet égard, il en est une qui semble particulièrement vraisemblable : c'est celle qui consiste à admettre une transformation préalable de l'éther nitrique en un éther oxynitreux isomère, que la potasse décomposera ultérieurement, par saponification simple, en acide nitreux et en un corps aldéhydique ou acétonique.

Considérons, en effet, un éther nitrique quelconque $R-CH(AzO^3)-R'$; nous pouvons imaginer que, par migration d'oxygène, il se transforme en un composé isomérique $R-C(OH)(AzO^2)-R'$. Celui-ci représente, soit un

dérivé nitré de l'alcool primitif, soit un éther nitreux de l'alcool diatomique $R-C(OH)^2-R'$.

Si nous adoptons cette dernière manière de voir, il est évident que la potasse va, en réagissant sur un pareil produit, lui enlever de l'acide nitreux et régénérer l'alcool diatomique qui, en perdant de l'eau, se convertira immédiatement en l'acétone $R-CO-R'$, c'est-à-dire en un produit d'oxydation.

L'action de la potasse alcoolique sur la nitro-inosite, que j'ai fait connaître antérieurement et qui donne naissance à de l'azotite de potassium, ainsi qu'à des produits colorés de l'ordre des oxyquinones, pouvait être jusqu'à un certain point considérée comme une vérification de l'hypothèse précédente; mais, en général, les composés aldéhydiques qui se forment ainsi se détruisent au contact de l'excès d'alcali, en sorte qu'il est difficile de s'assurer de leur présence, même transitoire.

J'ai pensé qu'en remplaçant la potasse par l'ammoniaque, on pourrait éviter, au moins en partie, cette action destructive des alcalis fixes, et que peut-être on pourrait alors mettre à profit la facilité de réaction bien connue des α-diacétones pour caractériser celles-ci, dans le cas où elles viendraient à se former dans l'acte de la saponification.

Pour obtenir une α-diacétone, il suffirait, dans l'hypothèse précédente, de partir d'un éther α-dinitrique : je me suis adressé de préférence, à cause de son instabilité, à l'acide dinitrotartrique $CO^2H-(CHAzO^3)^2-CO^2H$, qui devait ainsi donner le dicarboxylglyoxal $CO^2H-(CO)^2-CO^2H$ ou son hydrate l'acide dioxytartrique.

Ce dernier enfin, en présence d'un excès d'ammoniaque et d'une aldéhyde quelconque, devait fournir des produits de condensation de la forme

$$\begin{array}{l} CO^2H-C-Az \\ \quad\quad\;\; \| \\ CO^2H-C-AzH \end{array} \Big\rangle CR,$$

c'est-à-dire des dérivés pyrazoliques dans lesquels le radical R est emprunté à l'aldéhyde mise en œuvre dans la réaction.

L'expérience a complètement vérifié ces prévisions théoriques : il n'a pas été possible, il est vrai, d'isoler le dicarboxylglyoxal qui, comme on le sait, est éminemment instable, mais on a reconnu que l'acide dinitrotartrique se transforme, au contact de l'ammoniaque et des aldéhydes, en acides glyoxaline-dicarboniques et azotite d'ammonium, aussi aisément que le glyoxal, le biacétyle ou le benzile; en général les α-diacétones se convertissent, dans les mêmes conditions, en glyoxalines ou β-pyrazols substitués.

Les mêmes corps se forment, ainsi qu'on l'a expressément vérifié, lorsqu'on chauffe une solution ammoniacale d'aldéhyde avec le dioxytartrate de sodium de Kékulé; il est donc certain que, dans une première phase de la réaction, l'acide dinitrotartrique se change, par perte d'acide azoteux, en dicarboxylglyoxal, c'est-à-dire en l'un de ces corps acétoniques que la théorie faisait prévoir.

En un mot, l'acide nitrotartrique se comporte ici, comme on l'avait supposé *a priori*, à la manière d'un éther dioxydinitreux.

Cette réaction a permis d'obtenir facilement un certain nombre d'acides nouveaux, répondant tous à la formule schématique indiquée plus haut et dont nous allons examiner successivement les principaux caractères.

J'indiquerai d'abord le mode de préparation que j'ai suivi pour obtenir l'acide dinitrotartrique rapidement et en grande quantité.

Préparation de l'acide dinitrotartrique. — On dissout, à l'aide d'une douce chaleur, 100^{gr} d'acide tartrique pulvérisé dans 650^{gr} d'acide nitrique fumant, puis on laisse refroidir et on ajoute 900^{gr} d'acide sulfurique pur; la cristallisation commence presque aussitôt et est terminée après

quelques heures; on jette alors la masse pâteuse dans un entonnoir dont la douille est bouchée par un tampon de coton poudre et on essore à la trompe.

On lave le produit, toujours à la trompe et à trois reprises différentes, avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, pour éliminer l'excès d'acide azotique qui imprègne la masse.

On recueille ainsi 200^{gr} environ de produit relativement sec, mais souillé d'acide sulfurique; pour l'avoir pur, il suffit de le dissoudre dans l'éther et de laisser la dissolution s'évaporer spontanément à froid.

Ce dernier traitement est d'ailleurs inutile quand on destine le produit à la préparation de ses dérivés pyrazoliques; il suffit alors de l'employer très peu de temps après son essorage.

Acide glyoxaline-dicarbonique $C^5H^4Az^2O^4$.

Pour obtenir ce corps, on dissout rapidement 50^{gr} d'acide nitrotartrique dans 200^{cc} d'eau et l'on ajoute d'abord 150^{cc} d'une solution aqueuse d'hexaméthylène-amine à 10 pour 100, puis un excès d'ammoniaque.

La liqueur s'échauffe aussitôt et se colore en brun.

Quand la réaction est calmée, on ramène à la température ordinaire et on sursature le liquide d'acide chlorhydrique; il est avantageux d'ajouter en même temps un peu d'alcool qui se transforme alors en éther nitreux; l'acide glyoxaline-dicarbonique, insoluble à froid, se précipite sous la forme d'une poudre brune que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec soin à l'eau et à l'alcool.

Pour achever la purification, on redissout le produit dans l'ammoniaque, on décolore par le noir animal et on précipite à nouveau par l'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi, pour les proportions précédentes, de 6^{gr} à 7^{gr} de produit pur.

L'acide glyoxaline-dicarbonique est une poudre cristalline incolore, à peine soluble dans l'eau bouillante, complètement insoluble dans l'alcool et l'éther.

Les lessives alcalines, y compris l'ammoniaque, le dissolvent et forment avec lui des combinaisons salines qui renferment seulement 1 atome de métal.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière	0,3751
Acide carbonique	0,5307
Eau	0,1018

Dosage de l'azote.

Matière		$0^{gr},2641$
Gaz recueilli	$41^{cc},0$ à 17° et	$739^{mm},1$ (corrigé)
Poids de l'azote		$0^{gr},04713$

Ces nombres conduisent aux résultats suivants, qui confirment la formule prévue par la théorie.

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^4Az^2O^4$.
Carbone	38,59	38,46
Hydrogène	3,02	2,56
Azote	17,85	17,95

Glyoxaline-dicarbonate d'ammonium

$$C^5H^3Az^2O^4(AzH^4) + H^2O.$$

Ce sel cristallise par l'évaporation spontanée d'une solution ammoniacale d'acide glyoxaline-dicarbonique, sous la forme de fines aiguilles blanches, d'aspect cotonneux, peu solubles dans l'eau froide.

Sous l'action de la chaleur, il dégage de la vapeur d'eau et de l'ammoniaque.

Pour établir sa composition, on y a dosé l'azote ammoniacal, par distillation avec un excès de potasse, et l'acide

glyoxaline-dicarbonique, par simple précipitation avec l'acide chlorhydrique.

On est ainsi arrivé aux résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Azote ammoniacal.....	7,04	7,33
Acide glyoxaline-dicarbonique...	82,20	81,67

Glyoxaline-dicarbonate de potassium $C^5H^3Az^2O^4K$. — Lorsqu'on laisse refroidir une dissolution convenablement concentrée d'acide glyoxaline-dicarbonique dans la potasse, on voit se déposer des aiguilles soyeuses qui présentent la composition d'un sel monopotassique, même lorsque l'alcali est maintenu en excès.

Ce corps est neutre aux réactifs colorés; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble, au contraire, dans l'eau bouillante.

Dosage du potassium.

Le potassium a été dosé par calcination avec un léger excès d'acide sulfurique; on a eu soin de détruire le bisulfate formé par plusieurs additions successives de carbonate d'ammoniaque, suivies chacune d'une nouvelle calcination.

	I.	II.
Matière.....	$0^{gr},4482$	$0^{gr},4996$
Sulfate de potassium..	$0^{gr},1988$	$0^{gr},2210$

On déduit de là, pour 100,

	I.	II.	Calculé.
Potassium.....	19,88	19,83	20,10

Action de la chaleur. — L'acide glyoxaline-dicarbonique brut se décompose par la chaleur en dégageant des gaz et laissant un résidu charbonneux, en partie volatil. L'eau extrait de ce résidu une base forte qui, purifiée par un traitement au noir, distille sans décomposition vers

260° et se concrète par refroidissement en une belle masse cristalline incolore.

Très soluble dans l'eau, cette base cristallise, par dissolution dans la benzine chaude, en aiguilles dures et brillantes qui se ramollissent vers 86° et fondent nettement à 88°; l'acide oxalique la transforme en un beau sel neutre qui est peu soluble à froid; le chlorure de platine donne, avec ses solutions chlorhydriques, un chloroplatinate cristallisé en belles aiguilles efflorescentes, de couleur orangée.

Tous ces caractères concordent avec ceux que l'on assigne à la glyoxaline $C^3H^4Az^2$ (β-pyrazol) de Debus; l'analyse du chloroplatinate montre que ces deux corps sont bien réellement identiques.

Dosage du platine.

Matière (séchée à 110°).....	$0^{gr},3595$
Platine.....	$0^{gr},1285$

d'où, pour 100,

	Trouvé.	Calculé pour $(C^3H^4Az^2HCl)^2PtCl^4$.
Platine.....	35,74	35,60

La formation de β-pyrazol dans la distillation sèche de l'acide que nous venons de décrire établit sûrement sa structure moléculaire, et montre qu'on doit le représenter par la formule schématique.

$$\begin{matrix} CO^2H-C-Az \\ \| \\ CO^2H-C-AzH \end{matrix} \Big\rangle CH,$$

dans laquelle il conviendrait en outre de relier le groupe AzH à l'un des carboxyles, pour rendre compte de ce fait, en apparence singulier, que l'acide glyoxaline-dicarbonique fonctionne seulement comme acide monobasique.

D'ailleurs, la présence du noyau glyoxaline qui, comme on le sait, est presque aussi alcalin que la potasse, est absolument masquée dans l'acide glyoxaline-carbonique, et il a été impossible de le combiner aux acides minéraux non plus qu'au chlorure de platine.

La décomposition ignée de ce corps peut, par suite, être exprimée par la formule

$$\underbrace{\begin{matrix} CO^2H-C-Az \\ \| \\ CO^2H-C-AzH \end{matrix}\Big\rangle CH}_{\text{Acide glyoxaline-dicarbonique.}} = 2\,CO^2 + \underbrace{\begin{matrix} CH-Az \\ \| \\ CH-AzH \end{matrix}\Big\rangle CH}_{\beta\text{ pyrazol.}}.$$

Nous allons voir que ses homologues supérieurs possèdent exactement les mêmes propriétés.

Acide méthylglyoxaline-dicarbonique $C^6H^6Az^2O^4 + H^2O$.

Ce corps, le plus facile à préparer de toute la série, s'obtient de la même manière que le précédent : il suffit de remplacer l'hexaméthylène-amine par l'aldéhydate d'ammoniaque ordinaire.

Les proportions qui ont paru les plus avantageuses sont les suivantes :

Acide nitrotartrique.....	60^{gr}
Eau.....	150^{cc}
Solution d'aldéhyde à 10 pour 100..	160^{cc}
Ammoniaque.....	100^{cc}

On commence par dissoudre l'acide nitrotartrique dans l'eau, puis on ajoute l'aldéhyde et finalement l'ammoniaque.

Il se déclare aussitôt une réaction énergique : la température s'élève et ne tarderait pas à produire une véritable ébullition du mélange, si l'on n'avait soin de le rafraîchir par quelques affusions extérieures d'eau froide.

Après quelques minutes seulement, la masse se prend

en un lacis de fines aiguilles formées par le méthylglyoxaline-dicarbonate d'ammonium; on ramène alors à la température ordinaire, on ajoute un peu d'alcool et, par petites portions à la fois, de l'acide chlorhydrique, jusqu'à réaction fortement acide.

Il se dégage de l'éther nitreux en abondance, et l'acide méthylglyoxaline-dicarbonique déplacé se précipite, presque absolument incolore; on le purifie par deux cristallisations successives dans l'eau bouillante, en s'aidant du noir s'il est nécessaire.

Le rendement est considérable : on obtient environ 15^{gr} de produit pur pour les proportions précédentes, soit 50 pour 100 du poids de l'acide tartrique employé, ce qui correspond à 48 pour 100 du rendement théorique.

L'acide méthylglyoxaline-dicarbonique est presque insoluble à froid, soluble dans l'eau bouillante, à raison de 5^{gr} par litre environ; il cristallise, par refroidissement de ses solutions saturées, en belles aiguilles blanches qui renferment une molécule d'eau de cristallisation.

Franchement acide aux réactifs colorés, il exige, pour devenir neutre, un peu plus d'une molécule de potasse, ce qui semble indiquer une légère tendance à la bibasicité; cependant nous verrons qu'il ne donne qu'une seule espèce de sels bien définis, tous monométalliques.

Comme son homologue inférieur, il est, du reste, incapable de fournir un chloroplatinate : la fonction basique de son noyau pyrazol est donc aussi saturée par l'un de ses deux carboxyles.

Dosage de l'eau d'hydratation.

L'acide méthylglyoxaline-dicarbonique retient très énergiquement son eau de cristallisation : il ne commence à s'effleurir que vers 130° et ne devient anhydre qu'à 160°-170°. On y a dosé l'eau, en le chauffant à 182°, dans un

tube entouré par un serpentin de plomb que parcourait un courant de vapeur d'aniline; l'eau, entraînée par un courant d'air sec, était recueillie et pesée dans un tube à ponce sulfurique; on y avait adjoint un absorbant à potasse pour être certain que le produit ne se décompose pas à cette température.

On est ainsi arrivé aux résultats suivants :

	gr
Matière	0,5980
Eau	0,0560
Acide carbonique	0,0007

Le résidu, complètement effleuri, pesait $0^{gr},5426$; dans l'eau bouillante, il a cristallisé de nouveau en aiguilles identiques par leur aspect au produit initial; par conséquent, il n'avait subi aucune décomposition sous l'action de la chaleur à 182°.

L'augmentation de poids du tube à ponce correspond à une teneur en eau de 9,36 pour 100; la perte de poids de la matière conduit à un nombre un peu plus faible, 9,26; mais le produit sec étant hygrométrique, ce qui rend sa pesée assez délicate, on considère le premier chiffre comme plus exact que l'autre.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière	0,3307
Acide carbonique	0,4622
Eau	0,1279

Dosage de l'azote.

Matière	$0^{gr},3768$
Gaz recueilli... $49^{cc},0$ à 17°,3 et	$744^{mm},0$ (corr.)
Poids de l'azote	$0^{gr},05666$

On déduit de ces nombres la composition centésimale suivante, qui ne peut laisser aucun doute sur la formule du corps auquel elle se rapporte.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6Az^2O^4 + H^2O$.
Carbone	38,12	38,30
Hydrogène	4,29	4,26
Azote	15,04	14,89
Eau	9,36	9,57

Sel d'ammonium $C^6H^5Az^2O^4(AzH^4)$. — On obtient ce produit directement, ainsi qu'on l'a vu plus haut, en traitant une solution d'acide dinitrotartrique par l'aldéhyde et l'ammoniaque en excès; pour le purifier, il suffit de le soumettre à une seule cristallisation dans l'eau ammoniacale chaude : il se présente alors sous la forme de fines aiguilles blanches, feutrées, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'ammoniaque.

Le méthylglyoxaline-dicarbonate d'ammonium se décompose lorsqu'on le chauffe, en dégageant de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et des vapeurs de méthyl-β-pyrazol.

Un dosage d'azote ammoniacal, effectué par distillation avec la potasse, a donné le nombre 7,49 pour 100, qui est exactement conforme à la théorie.

Sel de potassium $C^6H^5Az^2O^4K$. — L'acide méthylglyoxaline-dicarbonique se dissout facilement dans la potasse, à chaud; la solution dépose, par refroidissement, de fines aiguilles très légères qui répondent à la formule indiquée.

Ce sel est anhydre, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud ou dans les liqueurs alcalines; légèrement acide au papier de tournesol ou à la phtaléine du phénol, sa dissolution ne devient neutre qu'après addition de quelques gouttes de potasse; le changement de teinte est, d'ailleurs, lent et progressif, surtout en présence de phtaléine, comme si la liqueur renfermait alors un sel bimétallique en voie de dissociation.

Ce dernier sel, s'il existe, est certainement fort instable, car le méthylglyoxaline-dicarbonate monopotassique cristallise, inaltéré, même de solutions fortement alcalines.

Dosage du potassium.

Par calcination avec un léger excès d'acide sulfurique, on a obtenu les résultats suivants :

Matière	$0^{gr},3129$
Sulfate de potassium	$0^{gr},1281$

d'où l'on déduit, pour 100 :

	Trouvé.	Calculé.
Potassium	18,35	18,75

Au rouge sombre, le méthyglyoxaline-dicarbonate de potassium dégage de l'acide carbonique, ainsi que des vapeurs de méthylpyrazol, et laisse un résidu charbonneux riche en carbonate de potasse.

Sel de baryum $(C^6H^5Az^2O^4)^2Ba$. — Ce corps se précipite par addition de chlorure de baryum à une solution chaude du sel d'ammonium ou de potassium; il se présente sous la forme d'une poudre cristalline dense, à peine soluble dans l'eau bouillante.

Dosage du baryum.

Matière	$0^{gr},5102$
Sulfate de baryum	$0^{gr},2515$

On tire de là

	Trouvé.	Calculé.
Baryum	28,94	28,84

Les solutions de ce sel donnent, avec l'eau de baryte, un précipité floconneux qui, après quelque temps, s'agrège et devient cristallin; le produit qui se forme ainsi représente vraisemblablement le sel barytique neutre $C^6H^4Az^2O^4Ba$; mais il retient toujours un excès de baryte et n'a pu, en conséquence, être obtenu pur.

Dans un échantillon de ce sous-sel, on a trouvé 49 pour 100 de baryum, au lieu de 44,92 qu'exige la théorie.

Sel de calcium $(C^6H^5Az^2O^4)^2Ca$. — Ce corps se dépose, à l'état cristallin, quand on laisse refroidir un mélange bouillant de sel monopotassique et de chlorure de calcium.

Très peu soluble dans l'eau, il se sépare de ses solutions chaudes sous la forme de petites aiguilles brillantes.

Dosage du calcium.

Matière	$0^{gr},5056$
Sulfate de calcium	$0^{gr},1731$

d'où, pour 100 :

	Trouvé.	Calculé.
Calcium	10,07	10,58

Les autres dérivés métalliques paraissent être complètement insolubles dans l'eau ; le sel de cuivre, entre autres, constitue une poudre cristalline bleue qui se précipite lorsqu'on ajoute du sulfate de cuivre à une solution aqueuse de méthylglyoxaline-dicarbonate monopotassique.

En présence d'ammoniaque en excès, les sels de cuivre donnent, avec l'acide méthylglyoxaline-dicarbonique, des composés bleus, amorphes, qui renferment à la fois de l'ammoniaque et du cuivre, mais ne présentent pas de composition constante.

Action de la chaleur. — Vers 300°, l'acide méthylglyoxaline-dicarbonique se décompose, sans fondre ni se colorer, en acide carbonique qui se dégage et méthyl-β-pyrazol qui distille, conformément à la formule

$$C^6H^6Az^2O^4 = 2CO^2 + C^4H^6Az^2.$$

Le dédoublement est théorique ; en effet, on a recueilli, par la décomposition de $0^{gr},500$ de produit hydraté (à une molécule d'eau), 130^{cc} d'acide carbonique, mesuré à 18°

et $731^{mm},6$ (corrigé), ce qui correspond à 46,42 pour 100 du poids initial.

La formule précédente exige le nombre à peu près identique 46,81.

La méthylglyoxaline ainsi obtenue n'est autre que le 2 méthyl-β-pyrazol ou glyoxaléthyline

$$\begin{array}{l} CH - Az \diagdown \\ \| \qquad\quad C - CH^3 \\ CH - AzH \diagup \end{array}$$

que Radziszewsky a obtenu déjà en traitant le glyoxal par l'aldéhyde et l'ammoniaque [1].

En effet, ce corps fond à 138°-139° et bout, sans altération, vers 268°; il présente, en outre, tous les caractères d'une base forte et donne un chloroplatinate cristallisé en belles aiguilles solubles dans l'eau chaude, de couleur orangée, dans lequel on a trouvé

Matière.....	$0^{gr},4070$
Platine.....	$0^{gr},1372$

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé pour $(C^4H^6Az^2HCl)^2PtCl^4$.
Platine.....	33,71	33,86

L'acide méthylglyoxaline-dicarbonique doit donc être représenté par la formule de constitution

$$\begin{array}{l} CO^2H - C - Az \diagdown \\ \qquad\quad \| \qquad\quad C - CH^3, \\ CO^2H - C - AzH \diagup \end{array}$$

dans laquelle il conviendrait encore, pour mettre en évidence sa monobasicité, d'établir une *liaison* secondaire entre l'un des carboxyles et le groupe AzH du noyau pyrazol.

---

(1) *Berichte*, t. XV, p. 2706.

Acide éthylglyoxaline-dicarbonique $C^7H^8Az^2O^4 + H^2O$.

On obtient ce corps de la même manière que les précédents, en faisant réagir l'acide dinitrotartrique sur l'aldéhyde propylique, en présence d'ammoniaque.

Les proportions à employer sont alors les suivantes :

Acide nitrotartrique.....	20^{gr}
Eau.....	80^{cc}
Aldéhyde propylique.....	5^{gr}
Ammoniaque.....	25^{cc}

Quand la réaction, vive au début, est sur le point de se calmer, on voit apparaître au sein du liquide des cristaux d'éthylglyoxaline-dicarbonate d'ammonium. On refroidit alors le mélange et l'on y ajoute, comme d'habitude, de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

Il convient, pour chasser l'excès d'aldéhyde, de porter la liqueur acide à l'ébullition ; l'acide éthylglyoxaline-dicarbonique se dépose par refroidissement.

Le produit ainsi obtenu est coloré en jaune ; pour le purifier on le dissout dans l'ammoniaque, on traite par le noir animal, on précipite à nouveau par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser par dissolution dans l'eau bouillante.

Le rendement, assez avantageux, est de 4^{gr} environ pour les proportions indiquées.

L'acide éthylglyoxaline-dicarbonique forme de belles aiguilles blanches, à réaction acide, très peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition ; il est à peu près impossible à distinguer, par son simple aspect, de son homologue inférieur, l'acide méthylglyoxaline-dicarbonique.

Dosage de l'eau d'hydratation.

A 182°, température d'ébullition de l'aniline, on a obtenu les résultats suivants :

Matière (séchée à 110°)	$1^{gr},0323$
Eau	0,0929

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Matière	$0^{gr},3734$
Acide carbonique	0,5660
Eau	0,1701

Dosage de l'azote.

Matière	$0^{gr},3239$
Gaz recueilli.. $39^{cc},7$ à 20°,2 et	$739^{mm},5$ (corr.)
Poids de l'azote	$0^{gr},04516$

Ces chiffres correspondent à la composition centésimale suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^8Az^2O^4 + H^2O$.
Carbone	41,34	41,58
Hydrogène	5,09	4,95
Azote	13,94	13,86
Eau	9,00	8,91

Action de la chaleur.— Ainsi qu'on pouvait le prévoir, l'acide éthylglyoxaline-dicarbonique se dédouble par la chaleur en gaz carbonique et 2 éthyl-β-pyrazol $C^5H^8Az^2$.

On a trouvé pour cette base, déjà décrite par Wallach et Radziszewski, un point de fusion égal à 80°; son chloroplatinate, qui cristallise dans l'eau en belles lamelles efflorescentes, a donné à la calcination 32,41 pour 100 de platine, la théorie exigeant 32,28 pour la formule

$$(C^5H^8Az^2HCl)^2PtCl^4.$$

La constitution de l'acide éthylglyoxaline-dicarbonique est donc bien semblable à celle de ses homologues inférieurs.

Acide isopropylglyoxaline-dicarbonique $C^8H^{10}Az^2O^4 + H^2O$.

Pour préparer ce corps on fait réagir 6^{gr} d'aldéhyde isobutylique et 25^{cc} d'ammoniaque sur 20^{gr} d'acide nitrotartrique, préalablement dissous dans 65^{cc} d'eau.

La réaction s'accomplit avec dégagement de chaleur, mais sans donner de cristaux du sel ammoniacal.

Comme dans le cas précédent, on porte le mélange à l'ébullition, pour chasser l'excès d'aldéhyde, puis on refroidit et l'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, en présence d'alcool; l'acide isopropylglyoxaline-dicarbonique se dépose peu à peu, sous la forme de petits cristaux brillants et parfaitement incolores.

Le rendement atteint 50 pour 100 du poids de l'acide tartrique employé.

L'acide isopropylglyoxaline-dicarbonique cristallise par dissolution dans l'eau bouillante en belles aiguilles prismatiques, blanches et opaques, légèrement efflorescentes à 110°.

Dosage de l'eau d'hydratation.

Matière (séchée à froid).....	$0^{gr},6165$
Eau (à 182°).....	0,0533

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Matière.....	$0^{gr},3725$
Acide carbonique.....	0,6055
Eau.....	0,1885

Dosage de l'azote.

Matière.....	$0^{gr},3722$
Gaz recueilli.. $41^{cc},9$ à $17^{\circ},8$ et	$740^{mm},8$ (corr.)
Poids de l'azote.....	0,04814

On tire de là, pour 100 :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{10}Az^2O^4+H^2O$.
Carbone.....	44,33	44,44
Hydrogène.....	5,62	5,56
Azote.....	12,93	12,96
Eau.....	8,65	8,33

Sous l'action de la chaleur, l'acide isopropylglyoxaline-dicarbonique se change intégralement en 2 isopropyl-β-

pyrazol $C^6H^{10}Az^2$, identique à la base dérivée du glyoxal et de l'aldéhyde isobutylique.

Ce corps a été caractérisé par son point de fusion, 133°, et par l'analyse de son chloroplatinate, dans lequel on a dosé 30,90 pour 100 de platine, la théorie exigeant 30,84 pour la formule

$$(C^6H^{10}Az^2HCl)^2PtCl^4.$$

Acide isobutylglyoxaline-dicarbonique $C^9H^{12}Az^2O^4$.

On prépare ce corps comme les précédents, en faisant réagir l'aldéhyde amylique sur l'acide dinitrotartrique, en présence d'ammoniaque. Le sel ammoniacal cristallise quelquefois par le refroidissement du mélange; dans tous les cas l'acide se précipite au moment où l'on acidule la liqueur.

Le produit brut est généralement jaunâtre; pour le purifier on le dissout dans l'ammoniaque, on passe au noir et l'on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique en excès.

Le rendement, toujours faible, ne dépasse pas 10 pour 100 du poids de l'acide nitrotartrique employé.

L'acide isobutylglyoxaline-dicarbonique forme une poudre blanche, cristalline, extrêmement peu soluble dans l'eau, complètement insoluble dans l'alcool, assez soluble dans les liqueurs alcalines; il ne paraît pas donner d'hydrate, comme ses homologues inférieurs.

Il possède une saveur sucrée, forte et persistante, très analogue à celle de la réglisse; il est remarquable que cette propriété manque à tous les corps de la même série.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière	0,3644
Acide carbonique	0,6798
Eau	0,1928

Dosage de l'azote.

Matière		$0^{gr},3295$
Gaz recueilli...	$38^{cc},5$ à $17^{\circ},8$ et	$729^{mm},2$ (corr.)
Poids de l'azote		$0^{gr},04354$

Ces chiffres conduisent à la composition centésimale suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{12}Az^2O^4$.
Carbone	50,88	50,94
Hydrogène	5,88	5,66
Azote	13,21	13,21

Sel d'ammonium $C^9H^{11}Az^2O^4(AzH^4)$. — Ce corps cristallise en fines aiguilles blanches lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une solution ammoniacale d'acide isobutylglyoxaline-dicarbonique ; ses dissolutions aqueuses possèdent la même saveur sucrée que l'acide d'où il dérive.

Par distillation avec un excès de potasse, on y a dosé 6,19 pour 100 d'azote ammoniacal, la formule précédente exigeant 6,11.

Vers 300°, l'acide isobutylglyoxaline-dicarbonique se dédouble comme ses homologues en gaz carbonique et isobutyl-β-pyrazol qui distille. La base ainsi obtenue fondait à 127° et bouillait vers 275° ; son chloroplatinate a donné à la calcination 29,54 pour 100 de platine, chiffre qui concorde exactement avec la formule

$$(C^7H^{12}Az^2HCl)^2PtCl^2.$$

Tous ces caractères permettent d'identifier ce produit à la *glyoxalisoamyline* de Radziszewski, dérivée du glyoxal et de l'aldéhyde amylique (¹).

(¹) *Berichte*, t. XVII, p. 1291.

Acide hexylglyoxaline-dicarbonique $C^{11}H^{16}Az^2O^4$.

Ce corps prend naissance dans l'action de l'œnanthol sur l'acide dinitrotartrique, en présence d'ammoniaque, mais les rendements sont faibles, et l'on n'a pu obtenir que 3^{gr} de produit pur en partant de 150^{gr} d'acide nitrotartrique.

Très peu soluble dans l'eau, l'acide hexylglyoxaline-dicarbonique se présente sous la forme de petites lamelles cristallines, anhydres et extrêmement légères; sa saveur n'est aucunement sucrée, non plus que celle de ses solutions alcalines.

Ce corps ayant paru suffisamment déterminé par son mode de formation et l'examen de ses produits de dédoublement, on y a seulement dosé l'azote.

Dosage de l'azote.

Matière		$0^{gr},3306$
Gaz recueilli..	$33^{cc},3$ à $18^{\circ},0$ et	$736^{mm},2$ (corr.)
Poids de l'azote		$0^{gr},03799$

On déduit de là, pour 100 :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{16}Az^2O^4$.
Azote	11,49	11,67

Par distillation sèche, l'acide hexylglyoxaline-dicarbonique se dédouble en 2 molécules d'acide carbonique et en 1 molécule d'une base insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, qui constitue certainement le 2 hexyl-β-pyrazol $C^9H^{16}Az^2$.

Cette base donne un chloroplatinate cristallisé, fort peu soluble, dans lequel on a dosé 27,24 pour 100 de platine: la théorie exige 27,21 pour la formule

$$(C^9H^{16}Az^2HCl)^2PtCl^4.$$

Radziszewski a obtenu, en traitant le glyoxal par l'œnan-

thol et l'ammoniaque, une base de même composition à laquelle il assigne un point de fusion égal à 84° (¹). Le produit dérivé de l'acide hexylglyoxaline-dicarbonique fondait nettement à 45°-46°; il y a là une différence qu'il nous est impossible d'expliquer d'une manière satisfaisante; peut-être est-elle due à ce que l'œnanthol du commerce est un mélange de plusieurs isomères, entraînant l'existence de plusieurs hexylpyrazols différents.

Acide phénylglyoxaline-dicarbonique $C^{11}H^{8}Az^{2}O^{4}$.

L'aldéhyde benzoïque se comporte, vis-à-vis de l'acide nitrotartrique et de l'ammoniaque, exactement de la même manière que les aldéhydes grasses; en opérant comme il a été indiqué plus haut, on obtient environ 6 parties d'acide phénylglyoxaline-dicarbonique pur pour 100 d'acide dinitrotartrique.

Ce corps se dépose, par précipitation de ses sels alcalins, sous la forme de paillettes légères, anhydres et presque insolubles dans l'eau.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière	0,4088
Acide carbonique	0,8520
Eau	0,1354

Dosage de l'azote.

Matière	0,3524
Gaz recueilli : 36^{cc},0 à 18°,2 et 752^{mm},8 (corr.).	
Poids de l'azote	0,04197

On tire de là :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{8}Az^{2}O^{4}$.
Carbone	56,84	56,90
Hydrogène	3,68	3,45
Azote	11,91	12,07

(¹) *Berichte*, t. XVI, p. 748.

L'acide phénylglyoxaline-dicarbonique se transforme par distillation en 2 phényl-β-pyrazol $C^9H^8Az^2$ ou

$$\begin{array}{l} CH-Az \\ \| \\ CH-AzH \end{array} \diagdown\!\!\diagup C-C^6H^5.$$

Cette nouvelle base forme une poudre cristalline très peu soluble dans l'eau et dans la benzine, très soluble au contraire dans l'alcool.

Le meilleur moyen de l'avoir absolument pure consiste à transformer la base brute en oxalate, que l'on décompose ensuite par l'ammoniaque, à l'ébullition.

Le 2 phényl-β-pyrazol fond à 148° et bout à 340° (non corrigé); il est isomère du 1 phényl-α-pyrazol de Knorr et Laubmann (1), du 1 phényl-β-pyrazol de Wohl et Marckwald (2), de la toluquinoxaline de Hinsberg (3) et, enfin, des différentes amidoquinoléines qui se forment par réduction des quinoléines nitrées.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière	0,3369
Acide carbonique	0,9257
Eau	0,1766

Dosage de l'azote.

Matière	0,3019
Gaz recueilli : 49cc,9 à 17°,4 et 753mm,5 (corr.).	
Poids de l'azote	0,05839

Ces nombres conduisent à la composition centésimale suivante :

---

(1) *Berichte,* t. XXII, p. 180.
(2) *Ibid.*, t. XXII, p. 576.
(3) *Liebig's Annalen,* t. CCXXXVII, p. 336.

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^8Az^2$.
Carbone.....	74,94	75,00
Hydrogène.....	5,82	5,56
Azote.....	19,34	19,44

Oxalate de 2 phényl-β-pyrazol $(C^9H^8Az^2)^2C^2H^2O^4$. — Ce sel cristallise en aiguilles brillantes et anhydres, par le refroidissement d'une solution chaude de phénylpyrazol dans l'acide oxalique; très peu soluble à froid, il se dissout assez bien dans l'eau bouillante : les alcalis fixes et l'ammoniaque en séparent immédiatement le phénylpyrazol.

Dosage de l'acide oxalique.

$0^{gr},398$ d'oxalate de phénylpyrazol pur ont été décomposés par l'acétate de calcium, acidulé par un léger excès d'acide acétique. Le précipité, calciné en présence d'acide sulfurique, a fourni

Sulfate de calcium..... $0^{gr},1427$

d'où l'on déduit, pour 100 :

	Trouvé.	Calculé.
Acide oxalique $C^2H^2O^4$...	23,73	23,81

Chloroplatinate de 2 phényl-β-pyrazol

$(C^9H^8Az^2HCl)^2PtCl^4$.

— A peu près insoluble dans l'eau froide, ce corps cristallise, par refroidissement de ses solutions chaudes, en fines aiguilles de couleur orangée.

On y a dosé 27,58 pour 100 de platine, la formule précédente exigeant 27,83.

ACIDE DIFURFURAMIDE-DIOXYTARTRIQUE $C^{14}H^{12}Az^2O^8$.

Dans tous les cas qui viennent d'être examinés, nous avons vu se produire, par l'intermédiaire d'une seule mo-

lécule d'aldéhyde, un noyau pyrazolique qui donne aux nouveaux corps un caractère de stabilité tout spécial. La réaction qui donne naissance aux acides glyoxaline-dicarboniques s'accomplit évidemment d'après la formule

$$\begin{array}{l} CO^2H-C(OH)^2 \\ \quad\quad | \\ CO^2H-C(OH)^2 \end{array} + 2AzH^3 + OCH-R$$

$$= 5H^2O + \begin{array}{l} CO^2H-C-Az \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ CO^2H-C-AzH \end{array} \Big\rangle C-R.$$

Mais on peut concevoir, d'autre part, que 2 molécules d'aldéhyde arrivent à se fixer sur l'acide dioxytartrique, en présence d'ammoniaque ; la réaction s'écrirait alors

$$\begin{array}{l} CO^2H-C(OH)^2 \\ \quad\quad | \\ CO^2H-C(OH)^2 \end{array} + 2AzH^3 + 2(OCH-R)$$

$$= 4H^2O + \begin{array}{l} CO^2H-C(OH)-Az = CH-R \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CO^2H-C(OH)-Az = CH-R \end{array}$$

et le produit obtenu serait un simple dérivé de l'acide dioxydiamidotartrique; c'est précisément ce qui a lieu dans le cas du furfurol ordinaire.

Lorsqu'on traite une solution d'acide nitrotartrique par le furfurol et l'ammoniaque, puis qu'on précipite la liqueur par l'acide chlorhydrique, en opérant de la même manière que pour les autres aldéhydes, on obtient, à la suite d'une réaction toute semblable, un corps brun qui se laisse aisément purifier par dissolution dans l'ammoniaque, comme les acides glyoxaline-dicarboniques.

Le rendement est d'ailleurs faible et correspond seulement à 5 pour 100 du poids d'acide tartrique employé.

Ce nouveau produit présente la forme d'une poudre blanche, très fine, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les alcalis comme les acides précédents; mais, sous l'action de la chaleur, il se détruit d'une manière complète, en dégageant de l'ammoniaque, du fur-

furol et des gaz; le résidu est charbonneux et ne renferme aucune trace du furfurpyrazol, que l'on espérait obtenir de cette manière.

Ce composé ne présente donc plus la structure caractéristique des acides glyoxaline-carboniques; d'ailleurs, il paraît être nettement bibasique, ce qui exclut la présence dans sa molécule de tout noyau alcalin; enfin l'analyse montre qu'il résulte de la condensation de 1 molécule d'acide dioxytartrique avec 2 molécules d'ammoniaque et 2 molécules de furfurol, ce qui est incompatible avec l'existence d'une chaîne fermée, pyrazolique ou autre.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière	0,3729
Acide carbonique	0,6820
Azote	0,1253

Dosage de l'azote.

I. Matière	0,3662
Gaz recueilli : $25^{cc},8$ à $15^{\circ},3$ et $750^{mm},5$ (corr.)	
Poids de l'azote	0,03029
II. Matière	0,3095
Gaz recueilli : $22^{cc},15$ à $15^{\circ},6$ et $747^{mm},9$ (corr.)	
Poids de l'azote	0,02589

Ces nombres conduisent à la composition centésimale suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{12}Az^2O^5$.
Carbone	49,88	50,00
Hydrogène	3,73	3,57
Azote	8,32	8,33

d'où la formule de structure probable

$$CO^2H-C(OH)-Az=CH-C^4H^3O$$
$$CO^2H-C(OH)-Az=CH-C^4H^3O.$$

Difurfuramide-dioxytartrate d'ammonium

$$C^{14}H^{10}Az^2O^8(AzH^4)^2 + 2H^2O.$$

— On obtient ce sel, sous la forme de petites aiguilles brillantes, lorsqu'on laisse évaporer à l'air une solution ammoniacale d'acide difurfuramide-dioxytartrique; la chaleur le décompose en dégageant de l'ammoniaque et de la vapeur d'eau.

On y a dosé 6,84 pour 100 d'azote ammoniacal, la formule précédente exigeant 6,89.

Conclusions.

En résumé, l'action des aldéhydes sur l'acide dinitrotartrique, en présence d'ammoniaque, possède un caractère de grande généralité; sous l'influence saponifiante de l'alcali, il y a d'abord production d'acide dioxytartrique, puis soudure de ce dernier avec l'ammoniaque et, enfin, avec l'aldéhyde présente.

Le plus souvent il se forme ainsi un dérivé β-pyrazolique substitué dans la position 2, qui perd ses deux carboxyles sous l'action de la chaleur. Dans d'autres cas, la chaîne reste ouverte; elle renferme alors 2 molécules d'aldéhyde.

Ces réactions montrent que certains éthers nitriques se comportent, au contact des alcalis, comme de véritables éthers nitreux et permettent de comprendre la décomposition profonde que la plupart de ces composés subissent quand on les traite par la potasse alcoolique, ainsi que la présence de nitrites dans les produits de leur saponification.

Elles nous donnent enfin, par la facilité extrême avec laquelle elles fournissent les premiers termes de la série des acides glyoxaline-dicarboniques, un nouveau moyen particulièrement avantageux de préparer les β-pyrazols correspondants, sans passer par le glyoxal.

Je rappellerai, en terminant, qu'il m'a été impossible d'obtenir aucun produit de condensation défini entre les aldéhydes complexes, telles que les sucres réducteurs et l'acide dinitrotartrique ; il est d'ailleurs à remarquer que, dans la préparation des acides glyoxaline-carboniques, le rendement diminue à mesure que le poids moléculaire de l'aldéhyde employée devient plus grand.

SUR UN NOUVEAU CORPS GAZEUX, LE PENTAFLUOCHLORURE DE PHOSPHORE;

PAR M. C. POULENC.

Dans son étude sur le pentafluorure de phosphore ([1]), M. Moissan a montré que, pour décomposer ce gaz en trifluorure de phosphore et fluor, il faut recourir à l'action d'étincelles d'induction d'une longueur de $0^m,15$ à $0^m,20$. Il a montré, en outre, que, chauffé au rouge avec du phosphore, ce gaz n'est pas attaqué et que, contrairement à ce que fournit le pentachlorure de phosphore, il ne donne pas avec les corps organiques de composés fluorés.

Ce pentafluorure de phosphore possède donc une grande stabilité, qui le différencie nettement du composé analogue chloré.

Nous avons pensé que, en présence de ce fait, il serait intéressant d'examiner l'ensemble des réactions présentées par un composé phosphoré pentavalent qui contiendrait tout à la fois du fluor et du chlore.

C'est dans ce but que nous avons repris l'étude détaillée du pentafluochlorure de phosphore, dont l'existence a été

([1]) *Sur la préparation et les propriétés du pentafluorure de phosphore*, par M. Henri Moissan (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1490).

signalée par M. Moissan, dans l'action des composés halogènes sur le trifluorure de phosphore [1].

M. Moissan a observé, en effet, qu'en faisant arriver du trifluorure de phosphore dans du chlore, la couleur verte disparaît et qu'il se forme un nouveau corps gazeux.

Cette expérience, répétée en nous servant du dispositif de M. Berthelot, c'est-à-dire en superposant par ordre de densité croissante un flacon rempli de trifluorure de phosphore à un flacon rempli de chlore, nous a montré que ce nouveau composé gazeux possède une odeur piquante, qu'il répand à l'air d'abondantes fumées blanches, et qu'il est absorbé entièrement par l'eau qui le décompose en acide chlorhydrique, acide fluorhydrique et acide phosphorique.

La formation de ce composé peut être représentée par l'équation

$$\underbrace{PF^3}_{2^{vol}} + \underbrace{Cl^2}_{2^{vol}} = \underbrace{PF^3\,Cl^2}_{2^{vol}}.$$

Cette formule nous indique que le trifluorure de phosphore et le chlore, se combinant à volumes égaux, doivent éprouver une contraction de moitié, ce que nous avons tout d'abord cherché à vérifier.

Cette expérience, qu'il est facile de réaliser quand les gaz n'attaquent pas le mercure, exige pour le chlore un dispositif particulier.

Une éprouvette graduée, d'une capacité de 20^{cc}, est remplie de mercure et peut communiquer au moyen d'un robinet R avec une enceinte renfermant le gaz à introduire (*fig.* 1).

On a soin, au préalable, de faire passer dans l'éprouvette une petite quantité d'un liquide n'ayant aucune action sur les gaz réagissants et destiné à fonctionner comme couche isolante.

---

[1] *Sur la préparation, les propriétés et l'analyse du trifluorure de phosphore,* par M. H. Moissan (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, p. 433).

Dès qu'on établit la communication avec l'appareil producteur du gaz, le vide cessant d'exister dans l'éprouvette, le mercure descend et est remplacé aussitôt par un égal volume de gaz.

Ce procédé, comme on le voit, permet d'introduire dans l'éprouvette un volume gazeux déterminé sans le mettre en contact avec le mercure.

Fig. 1.

$11^{cc},2$ de chlore ayant été introduits de cette façon et mesurés, sur la cuve à mercure, en tenant compte de la température et de la pression, on ajoute un égal volume de trifluorure de phosphore.

On voit le volume total diminuer peu à peu et se décolorer entièrement.

Le volume final mesuré a été trouvé de $13^{cc},4$, au lieu de $11^{cc},2$ exigés par la théorie, les corrections relatives à la variation de température et de pression ayant été effectuées.

Plusieurs opérations, répétées dans les mêmes conditions, nous ont toujours donné des chiffres trop forts.

Quant au pentafluochlorure de phosphore ainsi formé,

repris par l'eau, il a été entièrement absorbé, avec formation d'un abondant dépôt de silice indiquant la présence du fluorure de silicium dans notre gaz.

Une observation plus attentive du phénomène nous a permis de constater que, durant l'opération, il se forme, au sein de la petite colonne d'acide sulfurique, un dégagement gazeux, et que le dépôt de silice augmente proportionnellement à la durée du contact du pentafluochlorure de phosphore avec l'acide sulfurique.

Cet acide décompose donc le pentafluochlorure de phosphore, avec formation d'acide fluorhydrique et, par suite, de fluorure de silicium.

Quelques essais nous ayant montré que, même au contact du mercure, il est toujours possible d'obtenir un volume de chlore suffisant pour l'expérience, à condition d'en mettre un excès notable et d'opérer rapidement pour l'introduction du trifluorure de phosphore dans l'éprouvette, nous avons supprimé l'intervention des liquides isolants.

On remarquera d'ailleurs que, dans cette opération, la surface libre du mercure, une fois attaquée, empêche l'absorption du chlore d'être aussi rapide, et que le trifluorure de phosphore, ayant été introduit en dernier et ayant une densité supérieure à celle du chlore, joue, par conséquent, le rôle de couche isolante par rapport au mercure. Quant au chlore en excès, il est enlevé par agitation avec le mercure.

La lecture des volumes, faite dans ces conditions, après décoloration complète du gaz, nous a fourni les résultats suivants :

$6^{cc},5\ PF^3$ + excès de Cl.	$6^{cc},8\ PF^3Cl^2$
$8,2\ PF^3$ + excès de Cl.	$8,0\ PF^3Cl^2$
$7,4\ PF^3$ + excès de Cl.	$7,15\ PF^3Cl^2$

On a tenu compte, dans ces diverses opérations, des variations de température et de pression survenues entre la lecture des volumes.

Ces résultats nous montrent que le volume final est sensiblement égal au volume du trifluorure de phosphore, c'est-à-dire à la moitié du volume total.

Ainsi se trouve vérifiée la contraction indiquée par l'équation

$$\underbrace{PF^3}_{2^{vol}} + \underbrace{Cl^2}_{2^{vol}} = \underbrace{PF^3Cl^2}_{2^{vol}}.$$

Toutefois, si l'on reprend ces différents volumes gazeux par l'eau, on observe que l'absorption n'est pas complète et qu'il reste un résidu variant de 1 à 2 pour 100, absorbable seulement par la potasse et correspondant par conséquent à une petite quantité de trifluorure de phosphore. La présence du trifluorure de phosphore s'explique par la propriété que présente le mercure de décomposer lentement, à la température ordinaire, le pentafluochlorure de phosphore, en trifluorure de phosphore gazeux et en chlore libre.

En effet, dès que le pentafluochlorure de phosphore est en contact avec le mercure, on voit la surface libre se ternir et se recouvrir d'une pellicule grisâtre, par suite de la formation de chlorure mercureux, du trifluorure de phosphore étant mis en liberté ; or il est bien évident que, si l'on vient à multiplier les points de contact en agitant le gaz avec le mercure, on multipliera ainsi l'action décomposante en augmentant la production du trifluorure de phosphore.

L'expérience suivante nous en donne une démonstration très nette.

Un certain volume de pentafluochlorure de phosphore est agité une première fois avec du mercure.

Un échantillon de ce gaz ayant été prélevé, nous avons trouvé pour

			Pour 100.
$6^{cc},25$	$5^{cc},85$ PF^3Cl^2,	soit	93,60 PF^3Cl^2
	0,40 PF^3	»	6,40 PF^3

Après une seconde agitation avec le mercure, on a obtenu pour

			Pour 100.
$5^{cc},9$	$4^{cc},9$ PF^3Cl^2,	soit.....	$83,05\ PF^3Cl^2$
	$1,0\ PF^3$	»	$16,94\ PF^3$

Après une troisième agitation du même gaz avec le mercure

			Pour 100.
$4^{cc},5$	$2^{cc},75\ PF^3Cl^2$,	soit.....	$61,11\ PF^3Cl^2$
	$1,55\ PF^3$	»	$38,88\ PF^3Cl^2$

La conclusion s'imposait d'elle-même : le mercure décompose, à la température ordinaire, le pentafluochlorure de phosphore en trifluorure de phosphore et chlore libre.

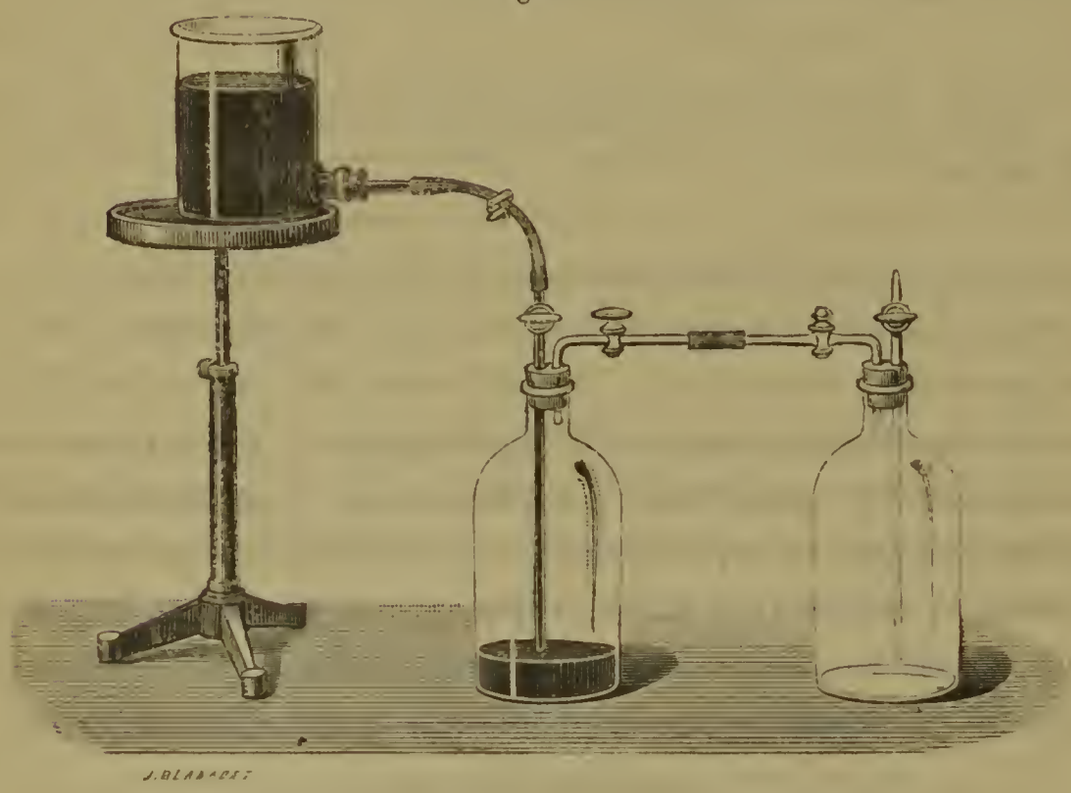
Nous ajouterons que la présence du trifluorure de phosphore dans le pentafluochlorure de phosphore n'infirme en rien les résultats trouvés précédemment relatifs à la contraction, un volume de trifluorure de phosphore se substituant à un volume égal de pentafluochlorure de phosphore.

Préparation. — Deux flacons A et B (*fig.* 2), d'égale capacité, environ 500^{cc}, sont munis d'un bouchon à deux trous, laissant passer deux tubes de verre à robinet, dont l'un arrive jusqu'au fond du flacon et l'autre affleure à la partie supérieure.

Ces deux flacons ayant été remplis, l'un de chlore et l'autre de trifluorure de phosphore, on les réunit de façon que le mercure, provenant d'un récipient spécial, s'écoule dans le flacon de trifluorure de phosphore en chassant le gaz, qui vient se diffuser à la partie supérieure du flacon de chlore : on voit, en effet, ce dernier se décolorer peu à peu, à mesure que la combinaison s'effectue. Les deux gaz s'unissant avec contraction de moitié et les deux récipients étant égaux, il est évident que la transformation totale aura eu lieu quand le flacon de trifluorure de phosphore sera entièrement rempli de mercure.

Il est bon, durant l'opération, d'interrompre de temps en temps les diverses communications, pour éviter une

Fig. 2.



trop grande élévation de température et un trop grand excès de pression.

Le pentafluochlorure de phosphore ainsi obtenu conserve une légère coloration jaunâtre due à un excès de chlore introduit en prévision d'assurer la complète transformation du trifluorure de phosphore et dont on se débarrasse en abandonnant le flacon pendant quelques jours sur la cuve à mercure.

Quant aux éléments réagissants, chlore et trifluorure de phosphore, ils ont été préparés, le premier par le procédé ordinaire et le second par le procédé de M. Moissan [1]. Nous signalerons toutefois, au sujet de la préparation du phosphure de cuivre, destiné à réagir sur le fluorure de

---

[1] *Nouvelle préparation du trifluorure de phosphore et analyse de ce composé*, par M. Henri Moissan (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 272).

plomb, pour donner le trifluorure de phosphore, une légère modification du procédé.

Au lieu de faire réagir le phosphore blanc, desséché par du chlorure de calcium fondu, sur de la tournure de cuivre, dans une atmosphère de gaz inerte, nous nous sommes servi de limaille de cuivre et de phosphore rouge. Ces deux substances, intimement mélangées dans les proportions indiquées pour obtenir le phosphure de cuivre le plus riche, sont placées dans un ballon maintenu plusieurs heures au bain-marie et traversé par un courant continu de gaz acide carbonique. Le mélange est alors chauffé au bain de sable jusqu'à la température de transformation du phosphore rouge en phosphore blanc : la combinaison s'effectue très tranquillement et l'on obtient ainsi un phosphure de cuivre très riche en phosphore, que l'on conserve sur l'acide sulfurique.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le pentafluochlorure de phosphore est un gaz incolore, doué d'une odeur piquante et irritante, répandant à l'air d'abondantes fumées blanches, et absorbé par l'eau bouillie qui le décompose. Les solutions alcalines, l'eau de baryte et l'eau de chaux l'absorbent de suite, de même que l'alcool et l'éther. Ce gaz n'attaque pas le verre quand il est sec et ne brûle pas à l'air.

Il se liquéfie sous la pression ordinaire, à une température voisine de — 8°.

Sa densité, déterminée au moyen de l'appareil de Chancel, nous a donné les nombres de 5,39 et 5,42, dont la moyenne est d'environ 5,40, la densité théorique étant de 5,46.

ACTION DE LA CHALEUR.

Nous nous sommes servi, pour étudier l'action de la chaleur sur ce corps gazeux, de cloches courbes, formant

un angle aigu, de façon à faire tremper la partie recourbée dans un bain d'huile ou de nitrates, à une température déterminée.

Jusqu'à 150°, l'action de la chaleur ne paraît apporter aucun changement dans la composition du pentafluochlorure de phosphore.

A partir de 200°, on voit se former sur les parois de la cloche un dépôt blanc, qui semble correspondre à une transformation de notre composé gazeux. Cette température ayant été maintenue pendant quelques heures et le volume mesuré après refroidissement, on observe, en effet, une diminution notable du volume. Traité par l'eau, le gaz est immédiatement absorbé; quant au dépôt, il est également soluble dans l'eau et nous a fourni les réactions du chlore et du phosphore.

La diminution de volume et la formation du pentachlorure de phosphore peuvent être représentées par l'équation

$$\underbrace{5\,PF^3\,Cl^2}_{10^{vol}} = \underbrace{3\,PF^5}_{6^{vol}} + 2\,PCl^5.$$

Elle nous montre, en effet, que, sous l'action de la chaleur, le pentafluochlorure de phosphore se transforme en pentafluorure de phosphore gazeux et pentachlorure de phosphore solide avec contraction des $\frac{2}{5}$ du volume total.

Nous ferons remarquer, à ce sujet, qu'il est assez curieux de voir se former, dans ces conditions, un composé tel que le pentafluorure de phosphore qui nécessite une transformation complète de la molécule, alors que le trifluorure de phosphore, chauffé au rouge dans une cloche en fer, ne se décompose même pas à cette température. Cette action est, d'ailleurs, identique à celle que M. Moissan (1) a si-

(1) *Sur le produit d'addition* $PhFl^3Br^2$ *obtenu par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore,* par M. Henri Moissan (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. C, p. 1348).

gnalée pour le bromofluorure de phosphore, qui, sous l'action d'une faible élévation de température, donne du pentabromure de phosphore cristallisé et du pentafluorure de phosphore gazeux.

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ.

10^{cc} de pentafluochlorure de phosphore ayant été soumis à l'action de l'étincelle d'induction au moyen du dispositif de M. Berthelot, nous avons vu le volume diminuer peu à peu et les parois de l'éprouvette se recouvrir d'un enduit blanchâtre : cette action ayant été maintenue pendant plusieurs heures, le volume, mesuré après refroidissement complet, n'était plus que de $7^{cc},3$, immédiatement absorbables par l'eau. Quant au dépôt, il nous a donné, comme précédemment, les caractères du pentachlorure de phosphore.

L'action de l'étincelle d'induction nous conduit donc aux mêmes résultats que la chaleur : décomposition et transformation du pentafluochlorure de phosphore en pentafluorure et pentachlorure de phosphore.

Mais, ici, l'explication devient beaucoup plus simple. M. Moissan a montré, en effet, que, sous l'action de l'étincelle d'induction, le trifluorure de phosphore se décompose conformément à l'équation

$$5PF^3 = 3PF^5 + 2P.$$

Or il est permis de supposer, étant donnée l'instabilité du pentafluochlorure de phosphore, qu'il y a d'abord décomposition en chlore et trifluorure de phosphore, lequel se décompose à son tour en fluor et phosphore.

Ces trois éléments se trouvant libres en présence les uns des autres se groupent pour former les composés les plus stables, en donnant ainsi du pentafluorure et du pentachlorure de phosphore.

ACTION DES MÉTALLOIDES.

Hydrogène. — Le pentafluochlorure de phosphore, chauffé à 250° en présence de l'hydrogène, se transforme lentement en trifluorure de phosphore et acide chlorhydrique.

Soufre. — Le pentafluochlorure de phosphore, ayant été chauffé pendant plusieurs heures en présence du soufre fondu, c'est-à-dire de 111° à 115°, nous avons obtenu un gaz à odeur forte et désagréable, absorbable immédiatement par les solutions alcalines et plus difficilement par l'eau bouillie qui le décompose en acide fluorhydrique, acide phosphorique et hydrogène sulfuré.

La formation de ce composé paraît répondre à l'équation

$$PF^3Cl^2 + 3S = PF^3S + Cl^2S^2,$$

c'est-à-dire à la formation d'un nouveau composé gazeux, le sulfofluorure de phosphore, correspondant à l'oxyfluorure de phosphore découvert par M. Moissan.

Le dosage du soufre dans ce gaz nous ayant montré que, même au bout de plusieurs heures, la quantité du composé sulfuré ainsi formée est très faible, nous avons eu recours au sulfure d'antimoine qui, placé dans les mêmes conditions, devait nous donner du sulfofluorure de phosphore et du chlorure d'antimoine.

Nous pensions que, la formation de ce dernier composé, s'effectuant avec un dégagement de chaleur de 91^{cal} alors que le chlorure de soufre ne dégage que $8^{cal},8$, donnerait lieu à une réaction plus facile et plus complète.

L'expérience est venue confirmer ces vues.

Du pentafluochlorure de phosphore ayant été chauffé avec un fragment bien sec de sulfure d'antimoine, nous avons vu apparaître, vers 80°, sur les parois de l'éprouvette, un léger dépôt blanc nettement cristallisé.

La température ayant été portée à 100° et maintenue pendant quelques heures, nous avons observé, après refroidissement, que le volume gazeux n'avait pas sensiblement changé, mais qu'il possédait maintenant les différents caractères attribués précédemment au sulfofluorure de phosphore. Quant au dépôt, repris par une petite quantité d'eau, il s'y est dissous immédiatement; on a vérifié dans cette solution la présence du chlore et de l'antimoine.

La formation de chlorure d'antimoine corrélative de ce changement dans les propriétés du gaz paraît confirmer l'équation

$$3\,PF^3Cl^2 + Sb^2S^3 = 3\,PF^3S + 2\,SbCl^3.$$

Toutefois, en présence de l'intérêt présenté par cette réaction, dont la vérification devait nous permettre de conclure à l'existence définitive du sulfofluorure de phosphore, nous avons tenu à doser les différents éléments répondant à la formation de ces composés.

Malgré les nombreuses expériences tentées au sujet de cette réaction, nous n'avons jamais pu obtenir une transformation complète du pentafluochlorure de phosphore en sulfofluorure, ni isoler ce dernier composé, qui est absorbé, quoique moins facilement, par les mêmes dissolvants que le pentafluochlorure de phosphore.

Nous nous trouverons donc, pour l'analyse, en présence d'un mélange de pentafluochlorure et de sulfofluorure de phosphore. Voici le raisonnement qui nous a servi de base :

On calcule d'abord les quantités de soufre et de chlore qui correspondraient à un certain volume de ce mélange gazeux considéré comme formé uniquement soit de sulfofluorure, soit de pentafluochlorure de phosphore. Puis on dose successivement dans ce même volume le soufre et le chlore. Il est dès lors facile d'établir, au moyen d'une

simple proportion, les volumes de pentafluochlorure et de sulfofluorure de phosphore auxquels correspondent les quantités de chlore et de soufre trouvées dans le mélange gazeux et dont la somme, dans ce cas, devra être égale au volume du gaz à analyser.

Expérience.

$V = 12^{cc}$, $t = 12^{\circ}$, $H = 748^{mm}$.

Les quantités de soufre et de chlore calculées pour 12^{cc} de sulfofluorure de phosphore et 12^{cc} de pentafluochlorure de phosphore sont respectivement

S.....	0,020
Cl.....	0,0359

Le dosage du soufre et du chlore dans ce même volume nous donne

S.....	0,0088
Cl.....	0,0198

Les volumes de sulfofluorure et de pentafluochlorure de phosphore calculés pour ces quantités nous donnent pour

S = 0,0088.....	$5^{cc},28$	de sulfofluorure de phosphore
Cl = 0,0198.....	6,61	de PF^3Cl^2
Soit	V = 11,89	

La concordance de ce résultat avec celui qu'avait prévu notre hypothèse nous permet de conclure que nous sommes bien en présence d'un mélange de pentafluochlorure et de sulfofluorure de phosphore.

Phosphore. — Le phosphore, porté à 120° en présence du pentafluochlorure de phosphore, le décompose lentement en trifluorure de phosphore gazeux et chlorure de phosphore liquide.

ACTION DES MÉTAUX.

Sodium. — Le sodium, légèrement chauffé dans une cloche courbe, absorbe entièrement le pentafluochlorure de phosphore en donnant du chlorure, du fluorure et du phosphure de sodium. Cette masse, traitée par l'eau, s'y dissout en produisant un dégagement d'hydrogène phosphoré.

Magnésium. — Afin d'éviter que l'action du pentafluochlorure de phosphore sur les métaux ne se complique de l'action de ce gaz sur le mercure, nous avons employé le procédé suivant :

Des tubes de verre de 6^{mm} à 8^{mm} de diamètre, fermés à une extrémité, sont étirés de manière à enfermer un fil métallique introduit au préalable dans le tube (*fig.* 3). Ces

Fig. 3.

tubes sont abandonnés pendant plusieurs heures à l'étuve à 120°, puis remplis de pentafluochlorure de phosphore, à la manière d'un ballon à densité, c'est-à-dire après y avoir fait le vide aussi complètement que possible.

Ces tubes, fermés à la lampe, sont maintenus dans un bain d'huile à température constante pendant plusieurs heures.

Le gaz provenant de l'action du métal sur le pentafluochlorure de phosphore est recueilli dans une éprouvette graduée pour être analysé ultérieurement et le fil métallique est soumis à l'examen microscopique et chimique.

Nous avons trouvé, dans ces conditions, pour le magnésium, les résultats suivants :

Le volume gazeux recueilli étant $8^{cc},7$:

$8^{cc},1$ ont été immédiatement absorbés par l'eau et correspondent, par conséquent, au pentafluochlorure de phosphore non attaqué;

$0^{cc},6$ ont été absorbés seulement par la potasse et représentent le trifluorure de phosphore, provenant de l'action du magnésium à 180° sur le pentafluochlorure de phosphore.

Le fil métallique, observé sous le microscope, est recouvert d'une couche grisâtre et très déliquescente de chlorure de magnésium anhydre, qui se dissout au contact d'une petite quantité d'eau, dans laquelle il est facile de mettre en évidence la présence du chlore et du magnésium.

Aluminium. — Le volume gazeux recueilli étant de $6^{cc},4$,

$5^{cc},3$ ont été absorbés par l'eau,

$1^{cc},1$ par la potasse.

Le fil d'aluminium est recouvert d'un enduit ocreux et très déliquescent de sesquichlorure d'aluminium anhydre, qui se dissout dans l'eau. Cette solution présente les caractères du chlorure d'aluminium.

Fer. — Le volume gazeux recueilli étant de $7^{cc},6$,

$4^{cc},9$ ont été absorbés par l'eau,

$2^{cc},7$ par la potasse.

Le fil de fer est très attaqué et l'on aperçoit au microscope, par endroits, un enduit jaune verdâtre de chlorure ferreux. Traité par l'eau, cet enduit s'y dissout et, dans

la solution, on démontre l'existence du chlore par l'azotate d'argent, et celle du fer par le ferrocyanure de potassium.

Nickel. — Le volume gazeux étant de $6^{cc},8$,

$6^{cc},2$ ont été absorbés par l'eau,

$0^{cc},5$ par la potasse.

Le fil de nickel présente la couleur légèrement jaunâtre du chlorure de nickel anhydre. Traité par l'eau, le fil métallique reprend son éclat et colore faiblement la solution en vert. Cette solution présente, d'ailleurs, les caractères du chlore et du nickel.

Plomb. — Le volume gazeux étant de $9^{cc},2$,

$6^{cc},3$ ont été absorbés par l'eau,

$2^{cc},9$ par la potasse.

L'examen microscopique nous montre le fil métallique recouvert d'un enduit blanc de chlorure de plomb, qui se dissout dans l'eau bouillante. On a pu, dans cette solution, vérifier la présence du plomb et du chlore.

Étain. — Le volume gazeux étant de $8^{cc},3$,

$5^{cc},1$ ont été absorbés par l'eau,

$3^{cc},2$ par la potasse.

La lame d'étain paraît très fortement attaquée et présente, au microscope, de petits cristaux très brillants et très nets de protochlorure d'étain, qui ne tardent pas à tomber en déliquescence. Traités par l'eau, ces cristaux se dissolvent en donnant un léger précipité blanc, que l'acide chlorhydrique redissout aussitôt. L'addition de bichlorure de mercure donne un précipité gris de mercure métallique.

En résumé, ces résultats nous montrent qu'à 180° les métaux attaquent le pentafluochlorure de phosphore pour donner des chlorures anhydres et du trifluorure de phosphore.

Eau. — Une trace d'eau ayant été introduite dans le pentafluochlorure de phosphore sous forme d'un petit fragment de papier à filtre légèrement humide, nous avons vu

le volume augmenter brusquement et devenir plus du double du volume primitif.

Voici les chiffres obtenus dans diverses expériences :

8,4 cc	de PF^3Cl^2 ont donné un volume de.....		18,3 cc
6,1	»	.....	14,5
7,6	»	.....	16,2

Traité par une nouvelle quantité d'eau, le volume gazeux a été immédiatement absorbé. Ce phénomène, qui peut être représenté par l'équation

$$\underbrace{PF^3Cl^2}_{2^{vol}} + H^2O = \underbrace{PF^3O}_{2^{vol}} + \underbrace{2HCl}_{4^{vol}},$$

consiste à admettre qu'en présence d'une molécule d'eau le pentafluochlorure de phosphore se transforme en oxyfluorure de phosphore gazeux et acide chlorhydrique gazeux, dont le volume total doit être trois fois plus grand que le volume primitif. Les résultats précédents prouvent qu'il paraît bien en être ainsi, car, si l'augmentation de volume observée n'atteint pas le chiffre théorique, c'est qu'il est presque impossible, quand il s'agit de quantités si infimes, d'introduire la quantité d'eau strictement nécessaire à la réaction, l'excès ou le défaut amenant dans tous les cas une diminution du volume théorique.

Quant à l'absorption de l'oxyfluorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique gazeux par l'eau, elle est en tout conforme aux propriétés de ces deux corps.

L'action ménagée de l'eau sur le pentafluochlorure de phosphore peut donc être représentée par les deux phases suivantes :

La première, intéressant seulement la partie mobile du pentafluochlorure de phosphore et donnant lieu à sa transformation en oxyfluorure de phosphore, avec élimination d'acide chlorhydrique

$$PF^3Cl^2 + H^2O = PF^3O + 2HCl.$$

La seconde portant sur la molécule entière de l'oxyfluorure de phosphore qu'elle décompose en acide fluorhydrique et acide phosphorique

$$PF^3O + 3H^2O = PO^4H^3 + 3HFl.$$

Gaz ammoniac. — Lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac dans du pentafluochlorure de phosphore, il se produit d'abondantes fumées blanches qui se déposent sur les parois de l'éprouvette. Le volume éprouve en même temps une notable diminution.

Or on se rappelle que l'action du gaz ammoniac sur le pentachlorure de phosphore donne lieu à un composé blanc solide, qui est la chlorophosphamide représentée par la formule $P\left\{\begin{matrix}Cl^3\\(AzH^2)^2\end{matrix}\right.$.

Il était donc naturel de penser que le composé obtenu dans des conditions analogues avec le pentafluochlorure de phosphore devait avoir une composition semblable, et qu'il devait correspondre par conséquent à la fluorophosphamide $P\left\{\begin{matrix}F^3\\(AzH^2)^2\end{matrix}\right.$.

La formation de ce composé peut être, en effet, représentée par l'équation

$$\underbrace{PF^3Cl^2}_{2^{vol}} + \underbrace{4AzH^3}_{8^{vol}} = \underbrace{PF^3(AzH^2)^2}_{0^{vol}} + \underbrace{2AzH^4Cl}_{0^{vol}}.$$

Cette équation nous montre que, pour que cette réaction ait lieu, il faut que le volume de gaz ammoniac employé soit quatre fois plus grand que celui du pentafluochlorure de phosphore, et que le volume gazeux total diminue jusqu'à devenir nul.

Nous avons cherché à réaliser ces différentes conditions dans l'expérience suivante : $9^{cc},8$ de pentafluochlorure de phosphore ayant été introduits dans une cloche

graduée sur la cuve à mercure, nous avons ajouté du gaz ammoniac jusqu'à ce que le mercure, montant peu à peu dans l'éprouvette, la remplisse entièrement. Le volume de gaz ammoniac employé pour arriver à ce résultat a été de $38^{cc},4$ au lieu de $9^{cc},8 \times 4 = 39^{cc},2$, exigés par la théorie pour satisfaire à l'équation ci-dessus.

Une seconde expérience nous a donné $29^{cc},8$ d'AzH^3 au lieu de $30^{cc},4$.

La concordance de ces résultats avec la théorie nous permet de conclure à la formation de la fluorophosphamide, représentée par la formule $PF^3(AzH^2)^2$.

Ce composé, qui est la première amide fluorée que l'on connaisse, n'a pu être isolé du chlorhydrate d'ammoniaque qui l'accompagne dans sa formation.

Quoi qu'il en soit, la substance blanche ainsi obtenue est soluble dans l'eau. Elle se transforme, sous l'action de la chaleur, en un résidu blanc, grenu, insoluble dans l'eau, et que nous croyons être le phospham de Gerhardt. Ce résidu nous a donné, en effet, les réactions caractéristiques du phospham.

Traité par la potasse à chaud, il dégage de l'ammoniaque, et dans la liqueur, rendue acide, on a pu mettre facilement en évidence la présence du phosphore.

Alcool. — L'alcool anhydre absorbe le pentafluochlorure de phosphore. Sa solution possède alors une odeur piquante et particulière, due au mélange de chlorure et de fluorure d'éthyle. Il brûle avec une flamme éclairante, bordée de vert, et laisse un résidu blanchâtre que l'analyse nous a démontré être de l'acide phosphorique.

Analyse.

Nous indiquerons tout d'abord les quelques précautions que nous avons dû prendre pour éviter la décompo-

sition du pentafluochlorure de phosphore par une trace d'humidité.

Le mercure employé est desséché, à plusieurs reprises, sur l'acide sulfurique et les éprouvettes sont maintenues pendant plusieurs heures à l'étuve à 150°. Ces éprouvettes, abandonnées à un refroidissement lent, sont ensuite remplies de mercure bien sec et portées sur la cuve à mercure.

On introduit alors dans l'éprouvette une certaine quantité de pentafluochlorure de phosphore dont on note avec soin le volume, la température et la pression.

On traite ce gaz par une petite quantité d'eau bouillie et on mesure le volume absorbé : ce volume nous donne le volume du gaz à analyser. Quant à la solution qui renferme, comme nous l'avons vu, les acides chlorhydrique, fluorhydrique et phosphorique, on la recueille dans un vase en platine, on lave à plusieurs reprises l'éprouvette et le mercure ayant servi à l'expérience et on réunit ces eaux de lavage à la solution primitive. On précipite alors l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique à l'état de chlorure et de phosphate d'argent, ce dernier étant redissous par addition d'acide azotique dans la liqueur.

Le chlorure d'argent, séparé par filtration, est séché et pesé d'après les procédés connus.

La solution, renfermant encore l'acide phosphorique et l'acide fluorhydrique, est traitée par la liqueur molybdique, qui donne un précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Ce précipité, redissous par un excès d'ammoniaque, est neutralisé par l'acide azotique jusqu'à apparition de trouble persistant et additionné d'un excès de mixture magnésienne. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien ainsi formé est abandonné pendant douze heures dans un vase couvert, puis filtré, lavé à l'eau ammoniacale,

séché et calciné. Du poids de pyrophosphate de magnésie obtenu, on déduit le poids du phosphore contenu dans le volume gazeux.

Quant au fluor, il est dosé par différence.

Première expérience.

$V = 30^{cc}$, $t = 13°$, $H = 752^{mm}$.

	Pour 100.
Chlore	43,94
Phosphore	19,12
Fluor (par différence)	36,94

Deuxième expérience.

$V = 19^{cc}$, $t = 9°$, $H = 753^{mm}$.

	Pour 100.
Chlore	44,16
Phosphore	18,97
Fluor (par différence)	36,87

Troisième expérience.

$V = 17^{cc},5$, $t = 16°$, $H = 747^{mm}$.

	Pour 100.
Chlore	44,38
Phosphore	19,21
Fluor (par différence)	36,41

Ces résultats conduisent à attribuer au pentafluochlorure de phosphore la formule PF^3Cl^2, les chiffres théoriques calculés pour cette formule étant les suivants :

	Pour 100.
Chlore	44,65
Phosphore	19,51
Fluor	35,84
	100,00

CONCLUSIONS.

En résumé, l'action du chlore sur le trifluorure de phosphore donne le pentafluochlorure de phosphore, composé gazeux, doué d'une odeur piquante, répandant à l'air d'abondantes fumées blanches; il est entièrement absorbé par l'eau qui le décompose. Les solutions alcalines et l'alcool l'absorbent également.

La densité déterminée, au moyen de l'appareil de Chancel, est de 5,40, la densité théorique étant de 5,46.

Il se liquéfie sous la pression ordinaire à une température de — 8°.

Le soufre en vapeur s'y combine en donnant le sulfofluorure de phosphore PF^3S, composé gazeux à odeur forte et désagréable, absorbé de suite par les solutions alcalines et plus difficilement par l'eau qui le décompose.

Le phosphore porté à 120°, en présence du pentafluochlorure de phosphore, lui enlève ses deux atomes de chlore pour former du trifluorure de phosphore gazeux et du trichlorure de phosphore liquide.

Le sodium fondu l'absorbe entièrement. Les métaux tels que le magnésium, l'aluminium, le fer, le nickel, le plomb et l'étain, portés à 180°, attaquent ce gaz avec formation de chlorures anhydres et de trifluorure de phosphore.

Le mercure est attaqué, à la température ordinaire, par le pentafluochlorure de phosphore qu'il décompose en chlorure de mercure et trifluorure de phosphore. Cette action démontre l'instabilité des deux atomes de chlore fixés sur le trifluorure de phosphore.

Une petite quantité d'eau le décompose en oxyfluorure de phosphore gazeux et acide chlorhydrique gazeux, l'addition d'une nouvelle quantité d'eau décomposant l'oxyfluorure de phosphore en acide fluorhydrique et phosphorique.

Le gaz ammoniac se combine, à la température ordinaire,

au pentafluochlorure de phosphore, pour donner naissance à un nouveau composé solide : la fluorophosphamide $PF^3(AzH^2)^2$.

L'analyse nous conduit à attribuer au pentafluochlorure de phosphore la formule PF^3Cl^2.

L'ensemble de ces propriétés nous démontre que le pentafluochlorure de phosphore, qui présente au point de vue de la saturation du phosphore la même composition que le pentafluorure et le pentachlorure de phosphore, diffère notablement du premier de ces composés. Tandis que le pentafluorure de phosphore jouit d'une grande stabilité, le gaz que nous avons étudié se dédouble avec facilité en chlore et trifluorure de phosphore.

La mobilité de ses deux atomes de chlore le rapproche donc du pentachlorure de phosphore, dont il possède d'ailleurs les principales réactions.

SUR UNE NOUVELLE APPLICATION DU GAZ-VOLUMÈTRE DE LUNGE;

PAR M. J.-A. MULLER.

On sait que M. Lunge (1) a imaginé un appareil qui permet d'éviter tout calcul de réduction dans les lectures de volumes gazeux, en soumettant le volume du gaz à mesurer et celui d'une masse connue d'air, dans les mêmes conditions d'humidité et de température, à une pression telle que le volume occupé par la masse d'air soit celui qu'elle occuperait à 0° et 760^{mm}, si cet air était sec.

Mais, dans certains cas, par exemple dans la détermi-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXIII, p. 440 à 449.

nation d'une densité de vapeur par la méthode de V. Meyer, ou celle de l'acide carbonique des carbonates par la méthode de Scheibler, il est nécessaire de recueillir d'abord sur l'eau l'air ou l'azote (1) déplacé, à cause du poids spécifique élevé du mercure.

Cependant, même en recueillant le gaz sur l'eau, son volume diffère souvent, d'une quantité relative assez grande, de celui de la vapeur ou du gaz formé, par suite des petites variations de pression et de température qui peuvent se produire depuis la fermeture de l'appareil à dégagement, jusqu'à la fin de l'opération. Ce cas se présente, par exemple, quand on dose l'acide carbonique d'un mélange de carbonates alcalins et d'alcalis caustiques : alors l'action de l'acide chlorhydrique dégage une quantité notable de chaleur, et il faut attendre environ une heure pour permettre au flacon à réaction de se mettre rigoureusement en équilibre de température. Si maintenant la pression barométrique et la température ambiante ont varié en sens contraire et si le mélange renferme peu de carbonates, le volume du gaz recueilli peut différer de plusieurs centièmes de celui de l'acide carbonique formé.

Afin d'éviter la cause d'erreur que je viens de signaler, je place à côté de l'appareil à dégagement un vase de même forme et de même capacité que lui, autant que possible. Ce vase est plein d'air et la différence entre la force élastique de ce fluide et la pression atmosphérique est indiquée par un manomètre à eau. A la fin de l'expérience, on augmente ou l'on diminue la pression du gaz dans l'appareil à dégagement d'une quantité égale à cette différence (2).

---

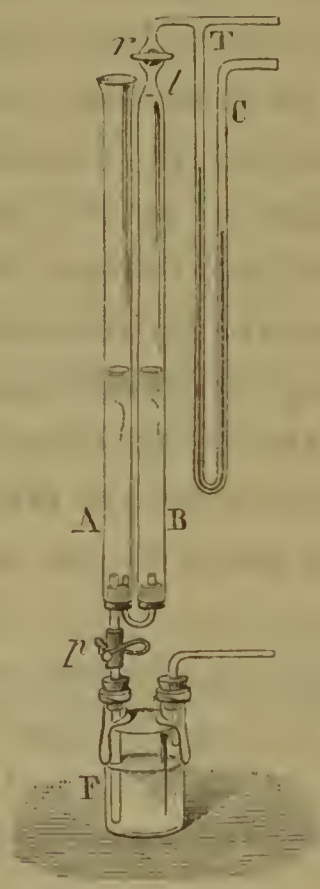
(1) On le prépare avantageusement, par la méthode de M. Berthelot, en absorbant l'oxygène de l'air atmosphérique par le cuivre, en présence de l'ammoniaque.

(2) Comme on le voit, j'utilise ici le principe du régulateur de l'eu-

La disposition suivante permet de réaliser aisément cette manœuvre et le transvasement subséquent, dans le gaz-volumètre de Lunge, du gaz recueilli.

La partie principale de l'appareil dont il s'agit se compose de deux tubes en verre, A et B (*fig.* 1), d'environ 2^{cm}

Fig. 1.



de diamètre et 40^{cm} de longueur; ces tubes communiquent entre eux par le bas. On peut les remplir d'eau en ouvrant le robinet *r*, desserrant la pince *p* et comprimant l'eau du flacon F, à l'aide d'une poire en caoutchouc. Au tube T se trouve soudé l'une des branches d'un tube en U, de faible diamètre intérieur, à moitié rempli d'eau colorée. Tout ce système est fixé sur une planchette munie d'un pied.

Pour recueillir l'air ou l'azote déplacé par un gaz ou

---

diomètre de Doyère (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 9).

une vapeur, on remplit d'eau les tubes A et B jusqu'au niveau du trait t; puis, l'appareil à dégagement et le vase placé à côté de lui étant arrivés à la température constante voulue, on raccorde ces appareils aux tubes T et C. On provoque alors le dégagement du gaz ou de la vapeur dont on se propose de mesurer le volume et, au fur et à mesure que l'air ou l'azote déplacé pénètre dans le tube B, on fait écouler l'eau, en desserrant la pince p, tout en conservant une légère dépression dans le tube B. On reconnaît d'ailleurs que le dégagement gazeux a cessé, en mettant de niveau l'eau des tubes A et B : ce niveau ne varie plus, dans ce cas (1). Si maintenant l'indication du manomètre C n'est plus la même qu'au commencement de l'expérience, on l'y ramène, en élevant ou en abaissant le niveau de l'eau dans le tube A (2). Cette première partie des manipulations étant effectuée, on ferme le robinet r, on enlève les raccords des tubes T et C et l'on porte l'appa-

---

(1) Quand on fait un dosage d'acide carbonique, ce niveau ne doit plus varier même si l'on agite fortement le flacon à réaction, à l'aide d'une pince de bois.

(2) Il est facile de montrer que le gaz recueilli dans le tube B est ainsi indépendant des variations de pression barométrique et de température qui ont pu se produire pendant l'opération, pourvu que ces variations soient assez petites.

Soient, en effet,

V le volume, à la pression H et à la température t, du gaz contenu dans l'appareil à dégagement, au commencement de l'expérience.

v le volume du gaz ou de la vapeur formé et mesuré à t° et H^{mm};

H' et t' la pression et la température finales.

En négligeant la dilatation cubique du vase à dégagement, pour une différence de température égale à $t' - t$, le volume d'air ou d'azote déplacé est représenté par l'expression

$$v + V\,\frac{H[1 + \alpha(t' - t)]}{H'} - V,$$

α étant le coefficient de dilatation des gaz.

Pour ramener au volume initial V le volume final de l'atmosphère

reil dans une salle, à température sensiblement constante, où se trouve le gaz-volumètre.

Pour transvaser le gaz recueilli, on remplit complètement de mercure la burette du gaz-volumètre ([1]); on raccorde cette burette avec le tube T; on abaisse le réservoir à mercure; on ouvre le robinet r, puis le robinet de la burette, de façon à opérer le transvasement avec lenteur. Pendant qu'il s'effectue, on fait entrer peu à peu de l'eau dans les tubes A et B pour que, quand ce liquide arrive au voisinage du trait t, le niveau soit un peu plus élevé dans le tube A; quand l'eau atteint ce trait, on ferme le robinet de la burette du gaz-volumètre et l'on amène le gaz à occuper le volume correspondant aux conditions normales de pression et de température, comme s'il était sec.

Si l'on fait un dosage d'acide carbonique par la méthode que je viens d'indiquer, il faut aussi tenir compte de l'acide carbonique resté en solution dans le liquide du flacon à réaction, comme je l'ai déjà fait observer dans une Note précédente ([2]).

---

gazeuse de l'appareil à dégagement, il suffit d'augmenter ou de diminuer sa pression d'une quantité h telle, que l'on ait

$$h = H - H' + H\alpha(t' - t);$$

alors

$$\frac{H[1 + \alpha(t' - t)]}{H'} \frac{H'}{H' + h} = 1;$$

or, les pressions étant évaluées en hauteurs d'eau, h représente très sensiblement la pression indiquée par le manomètre C, à la fin de l'expérience, quand les niveaux de l'eau des tubes A et B se trouvent dans un même plan horizontal.

([1]) Voir les figures, *loc. cit.*, p. 443.

([2]) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. II, p. 483.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXIV (6e SÉRIE).

Pages.

Étude sur la neutralisation des acides et des bases par la méthode des conductibilités électriques; par M. DANIEL BERTHELOT 5

Contribution à l'étude de l'éther acétylacétique; par M. GENVRESSE 46

Action de la chaleur sur l'oxyde de carbone; par M. BERTHELOT 126

Sur une réaction de l'oxyde de carbone; par M. BERTHELOT. 132

Sur l'absorption de l'oxyde de carbone par la terre; par M. BERTHELOT 133

Sur l'acétylène condensé par l'effluve; par M. BERTHELOT.. 135

Sur la répartition du sel marin suivant les altitudes; par M. A. MÜNTZ 137

Sur la propagation anomale des ondes; par M. GOUY..... 145

Emploi de la bombe calorimétrique pour la détermination de la chaleur de combustion de la houille; par M. SCHEURER-KESTNER 213

Nouvelles recherches sur le fluor; par M. HENRI MOISSAN.. 224

Action directe du fluor sur le platine. Préparation et propriétés des fluorures de platine; par M. HENRI MOISSAN.. 282

Sur les phosphites et les pyrophosphites; par M. L. AMAT . 289

Sur les anneaux colorés; par M. MASCART 373

Étude des propriétés diélectriques du mica; par M. BOUTY. 394

Pages.

Pour l'histoire des arts mécaniques et de l'artillerie vers la fin du moyen âge; par M. BERTHELOT..... 433

Sur les acides glyoxaline-dicarboniques; par M. MAQUENNE. 522

Sur un nouveau corps gazeux, le penta-fluochlorure de phosphore; par M. CAMILLE POULENC..... 548

Sur une nouvelle application du gaz-volumètre de Lunge; par M. J.-A. MULLER..... 570

Table des matières du Tome XXIV (6e série)..... 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXIV (6e SÉRIE).

6801 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins 55